

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年1 月17 日 (17.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/04593 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C12C 7/28, C12H 1/04 Masachika) [JP/JP]; 〒425-0013 静岡県焼津市岡当日  
10番地 サッポロビール株式会社 醸造技術研究所内  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05995 Shizuoka (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年7 月11 日 (11.07.2001) (74) 代理人: 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.);  
〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本  
(25) 国際出願の言語: 日本語 館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
特願2000-210478 2000 年7 月11 日 (11.07.2000) JP DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サッポロ 添付公開書類:  
ビール株式会社 (SAPPORO BREWERIES LIMITED) ー 国際調査報告書  
[JP/JP]; 〒150-8686 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番1 ー 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受  
号 Tokyo (JP). 領の際には再公開される。
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水千賀子 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
(SHIMIZU, Chikako) [JP/JP]. 高塩仁愛 (TAKASHIO, のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MALT ALCOHOLIC DRINK

(54) 発明の名称: 麦芽アルコール飲料の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a malt alcoholic drink characterized by using an adsorbent to thereby adsorb and eliminate at least a part of unpleasant taste components from wort, an intermediate malt alcoholic drink product or the malt alcoholic drink. Use of this process makes it possible to provide a malt alcoholic drink wherein the aging of the flavor can be inhibited after the production and thus the flavor immediately after the production can be sustained over a long period of time.

(57) 要約:

本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法は、麦芽アルコール飲料の製造方法において、吸着剤を用いて麦汁、麦芽アルコール飲料中間品または麦芽アルコール飲料から雑味成分の少なくとも一部を吸着除去することを特徴とする麦芽アルコール飲料の製造方法である。このような麦芽アルコール飲料の製造方法よれば、製造後の香味の老化を抑制し、製造直後の香味を長期間にわたって維持できる麦芽アルコール飲料の製造方法を提供することが可能となる。

## 明細書

### 麦芽アルコール飲料の製造方法

#### 技術分野

- 5       本発明は、麦芽アルコール飲料の製造方法に関し、より詳しくは、麦芽アルコール飲料製造後の老化香味の発生を抑制する麦芽アルコール飲料の製造方法に関する。

#### 背景技術

- 10       麦芽を原料とする麦芽アルコール飲料（例えばビール、発泡酒）は、その製造工程において、または製造終了後、時間の経過または温度の上昇によってその成分の酸化及び脱水反応などの種々の反応が促進され（麦芽アルコール飲料の香味老化と通称される）、その結果、麦芽アルコール飲料本来の香味を損なうことが知られている。

- 15       従って、このような麦芽アルコール飲料の品質の低下を防止するために、種々の対策が採られている。すなわち、製造後の品質管理、製造後から販売までの時間管理、輸送時の温度管理等を厳格に行うことにより、鮮度の高い高品質な製品の提供がなされている。しかしながら、前記の管理を徹底したとしても、製造直後の鮮度を長期間安定して維持することは困難であった。

- 20       そこで製造直後の鮮度を長期間安定して維持すべく、麦芽アルコール飲料の製造工程において、その全工程またはその一部の工程における雰囲気中の酸素濃度を低減させることにより、麦芽アルコール飲料の製造工程中の酸化を抑制する方法が開発されてきた（特開2000-4866号公報）。この方法によれば、製造工程の雰囲気中の酸素濃度を低減させることにより、製造工程中の中間製品の還元力が高められ、その結果、最終製品の還元力も高まり、麦芽アルコール飲料  
25       の酸化すなわち老化に対する耐久性を高めることが可能となった。

しかしながら、上記特開2000-4866号公報に記載の麦芽アルコール飲

料の製造方法によっても、麦芽アルコール飲料の酸化をある程度防止することはできるものの、製造後の香味の老化を長期にわたり抑制するには必ずしも十分なものではなかった。

#### 発明の開示

- 5       本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、製造後の香味の老化を抑制し、製造直後の香味を長期間にわたって維持できる麦芽アルコール飲料の製造方法を提供することを目的とする。

10       本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、麦芽アルコール飲料の製造工程において、吸着剤を用いて麦芽アルコール飲料中の雑味成分を吸着除去することにより製造後の香味の老化を抑制し、製造直後の新鮮な香味を長期間にわたって維持できることを見出し、本発明を完成した。

15       すなわち、本発明は、麦芽アルコール飲料の製造方法において、吸着剤を用いて麦汁、麦芽アルコール飲料中間品または麦芽アルコール飲料から雑味成分の少なくとも一部を吸着除去することを特徴とする麦芽アルコール飲料の製造方法である。

      また、本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法においては、前記吸着剤がイオン交換樹脂または合成吸着剤であることが好ましい。

20       さらに、本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法においては、前記雑味成分は老化香味原因物質または老化香味原因物質前駆体であり、例えば、カルボニル化合物またはメイラード化合物が挙げられる。

      また、本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法においては、前記雑味成分が有機酸であることが挙げられる。

#### 図面の簡単な説明

25       図1Aは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

      図1Bは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグ

ラフである。

図 2 Aは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

5 図 2 Bは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

図 3 Aはビールにイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

図 3 Bはビールにイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

10 図 4 Aはビールにイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

図 4 Bはビールにイオン交換樹脂を添加した際の、時間とpHとの関係を示したグラフである。

15 図 5 Aは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 5 Bは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

図 6 Aは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

20 図 6 Bは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

図 7 Aは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

25 図 7 Bは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

図 8 Aは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親

水性ピークの和を示すグラフである。

図 8 Bは発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

5 図 9 Aはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 9 Bはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 0 Aはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

10 図 1 0 Bはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 1 Aはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

15 図 1 1 Bはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 2 Aはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 2 Bはビールにイオン交換樹脂を添加した場合に、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

20 図 1 3 Aは発泡酒に各種合成吸着剤を添加した際の、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 3 Bは発泡酒に各種合成吸着剤を添加した際の、HPLCによって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

25 図 1 4 Aはビールに各種合成吸着剤を添加した際の、HPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 4 Bはビールに各種合成吸着剤を添加した際の、HPLCによって検出された疎

水性ピークの和を示すグラフである。

図 1 5 は発泡酒にイオン交換樹脂を添加した場合の、時間の経過に伴う発泡酒中のイソ $\alpha$ 酸の濃度変化を示すグラフである。

図 1 6 A は発泡酒にイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中の有機酸量を示すグラフである。

図 1 6 B は発泡酒にイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中の有機酸量を示すグラフである。

図 1 7 A はビールにイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中の有機酸量を示すグラフである。

図 1 7 B はビールにイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中の有機酸量を示すグラフである。

図 1 8 A は発泡酒にイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中のポリフェノール量を示すグラフである。

図 1 8 B は発泡酒にイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中のポリフェノール量を示すグラフである。

図 1 8 C は発泡酒に合成吸着剤を添加後の発泡酒中のポリフェノール量を示すグラフである。

図 1 9 A はビールにイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中のポリフェノール量を示すグラフである。

図 1 9 B はビールにイオン交換樹脂を添加後の発泡酒中のポリフェノール量を示すグラフである。

図 1 9 C はビールに合成吸着剤を添加後の発泡酒中のポリフェノール量を示すグラフである。

図 2 0 A は発泡酒を吸着剤でろ過したものからHPLCによって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 2 0 B は発泡酒を吸着剤でろ過したものからHPLCによって検出された疎水性

ピークの和を示すグラフである。

図 2 1 A はビールを吸着剤でろ過したものから HPLC によって検出された親水性ピークの和を示すグラフである。

図 2 1 B はビールを吸着剤でろ過したものから HPLC によって検出された疎水性ピークの和を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

本発明にかかる麦芽アルコール飲料の製造方法は、通常麦芽を含む原料と仕込用水とを混合し、得られた混合物を加温することにより麦芽を糖化させ、前記糖化された麦芽から麦汁を採取する仕込工程と、前記麦汁に酵母を添加して発酵させ麦芽アルコール飲料中間品を得る発酵工程と、前記発酵工程で得られた麦芽アルコール飲料中間品（発酵終了液）を貯蔵する貯酒工程と、前記貯酒工程で得られた麦芽アルコール飲料中間品（貯酒終了液）をろ過し麦芽アルコール飲料を得るろ過工程と、を含む麦芽アルコール飲料の製造方法において、吸着剤を用いて前記麦汁、前記麦芽アルコール飲料中間品または麦芽アルコール飲料から雑味成分の少なくとも一部を吸着除去することを特徴とするものである。

本発明にかかる麦芽アルコール飲料は、その製造に用いられる麦芽の使用比率の多少は特に制限されず、麦芽を原料として製造されるアルコール飲料であればよい。具体的には、例えばビールや発泡酒（麦芽使用比率 6 7 % 未満の麦芽アルコール飲料）が挙げられる。

本発明にかかる第 1 の工程は、麦芽を含む原料と仕込用水とを混合し、得られた混合物を加温することにより麦芽を糖化させ、前記糖化された麦芽から麦汁を採取する仕込工程である。

本工程において用いられる麦芽は、大麦に水分と空気を与えて発芽させ、乾燥して幼根を取り除いたものであることが好ましい。麦芽は麦汁製造に必要な酵素源であると同時に糖化の原料として主要なデンプン源となる。また、麦芽アルコ

ール飲料特有の香味と色素を与えるため、発芽させた麦芽を焙燥したものを麦汁製造に用いる。さらに、原料として麦芽以外にホップ、コーンスターチ、コーングリッツ、米、糖類等の副原料を添加してもよい。

5 また、前記麦汁の製造工程において、市販または別途調製されたモルトエキスを仕込用水と混合し、必要に応じて前記副原料を添加し麦汁を得ることもできる。

前記麦芽は仕込用水に添加した後、混合される。前記副原料を添加する場合には、ここで同時に混合すればよい。また、前記仕込用水は特に制限されず、製造する麦芽アルコール飲料に応じて好適な水を用いればよい。糖化は基本的に既知  
10 の条件で行えばよいが、例えば、前記混合された麦芽と仕込用水とを 65～75℃に加温して行うことが好ましく、これによって麦芽中のアミラーゼによる糖化が進行する。こうして得られた麦芽糖化液をろ過することにより麦汁が得られる。

本発明にかかる第2の工程は、前記麦汁に酵母を添加して発酵させ麦芽アルコール飲料中間品を得る発酵工程である。  
15

ここで用いられる酵母は、前記麦芽の糖化によって得られた麦汁内の糖分を代謝してアルコールや炭酸ガス等を産生するいわゆるアルコール発酵を行う酒類酵母であればいずれでもよく、具体的には、例えば、サッカロミセス・セレビシエ、サッカロミセス・ウバルム等が挙げられる。

20 発酵は、上記仕込工程で得られた麦汁を冷却し、ここに前記の酵母を添加して行う。発酵条件については基本的には既知の条件と変わらず、例えば発酵温度が通常 15℃以下、好ましくは 8～11℃であり、発酵時間が好ましくは 8～10日である。

本発明にかかる第3の工程は、前記発酵工程で得られた麦芽アルコール飲料中間品を貯蔵する貯酒工程である。  
25

本工程では、アルコール発酵が終了した発酵液が密閉タンクに移され、貯蔵さ



れる。貯蔵条件については基本的に既知の条件と変わらず、例えば貯蔵温度は0～2℃が好ましく、貯蔵時間が20～90日間であることが好ましい。発酵終了液を貯蔵することにより残存エキスの再発酵と熟成が行われる。

5 本発明にかかる第4の工程は、前記貯酒工程で得られた麦芽アルコール飲料中間品をろ過し麦芽アルコール飲料を得るろ過工程である。

ろ過条件については基本的には既知の条件と変わらず、例えばろ過助材として珪藻土、PVP（ポリビニルピロリドン）、シリカゲル、セルロースパウダー等が用いられ、温度は0±1℃で行われる。こうして麦芽アルコール飲料（例えばビールまたは発泡酒）が得られる。ろ過された麦芽アルコール飲料はそのまま、または無菌ろ過や加熱処理を行った後、タンク詰め、たる詰め、ビン詰めまたは缶詰めされ市場に出荷される。

10

本発明にかかる麦芽アルコール飲料は、前記第1～第4のいずれかまたは複数の工程若しくは前記第1～第4の工程間において、吸着剤を用いて麦汁、麦芽アルコール飲料中間品または麦芽アルコール飲料（以下、処理液という）から雑味成分の少なくとも一部を吸着除去する工程を経て製造される。

15

本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法において、吸着剤を用いて雑味成分の吸着除去を行う工程は前記第1～第4の工程または工程間のいずれでもよいが、第4の工程におけるろ過時に行うことが好ましい。また、工程間において、処理液を容器中または移送管内にて吸着剤と接触させることにより雑味成分の吸着除去を行ってもよい。

20

以下に本発明において用いられる吸着剤及び吸着剤によって吸着される物質について説明する。

本発明にかかる吸着剤は、雑味成分を吸着除去することにより老化香味を軽減する作用を有する吸着剤であればよく、例えば、イオン交換樹脂、合成吸着剤等が挙げられる。

25

前記イオン交換樹脂は強酸性カチオン交換樹脂、弱酸性カチオン交換樹脂、強

塩基性アニオン交換樹脂及び弱塩基性アニオン交換樹脂に大別でき、さらに強／弱酸性カチオン交換樹脂はスチレン系、アクリル系及びメタクリル系に、強／弱塩基性アニオン交換樹脂はスチレン系及びアクリル系に分類できる。強／弱酸性カチオン交換樹脂として、例えばSK1B、SK104、SK110、SK112、SK116、PK208、PK212、PK216、PK220、PK228、WK10、WK11、WK100、WT01S、WK40、UBK530、UBK550、UBK535、UBK555（以上、三菱化学社製）、IR120BNa、IR124Na、IR118H、IRC50及びIRC76（以上、オルガノ社製）が挙げられ、また、強／弱塩基性アニオン交換樹脂として、例えばSA10A、SA11A、SA12A、NSA100、SA20A、SA21A、PA308、PA312、PA316、PA408、PA412、PA418、HPA25、HPA75、WA10、WA20、WA21J、WA30（以上、三菱化学社製）、IRA400Cl、IRA402BLC1、IRA410C1、IRA96SB、IRA67及びIRAXE583（以上、オルガノ社製）が挙げられる。上記のイオン交換樹脂の中でも、WA10、WA20、WA30IRA67、IRA96SB及びIRAXE583が好ましく用いられ、WA10、WA20及びWA30がより好ましく用いられる。

また、イオン交換樹脂を用いる場合、その前処理によって交換基をOH<sup>-</sup>型、Cl<sup>-</sup>型、硫酸型及び亜硫酸水素型のいずれかのイオン型にした後、用いることができる。すなわち、イオン交換樹脂を蒸留水で洗浄後、NaCl水溶液またはHCl水溶液で前処理した場合にはCl<sup>-</sup>型を得ることができ、NaOH水溶液で前処理した場合にはOH<sup>-</sup>型を得ることができ、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液で前処理した場合には硫酸型を得ることができ、NaHSO<sub>3</sub>水溶液で前処理した場合には亜硫酸水素型を得ることができる。

なお、イオン交換樹脂を用いた場合、そのイオン型に応じて麦芽アルコール飲料のpHを調節することができる。例えば、麦芽アルコール飲料のpHを上昇させたい場合には各種イオン交換樹脂のイオン型がOH<sup>-</sup>型であるものを用い、pHを低下させ

たい場合にはイオン型がCl<sup>-</sup>型または硫酸型を用いればよい。また、前記の複数のイオン型のイオン交換樹脂を混合して用いてもよい。

また、前記合成吸着剤はその化学構造から芳香族系、置換芳香族系及びアクリル系に大別できる。芳香族系の合成吸着剤として、例えばHP 20、HP 21、  
5 SP 825、SP 850、SP 70、SP 700（以上、三菱化学社製）、XAD 2及びXAD 4（以上、オルガノ社製）が挙げられ、置換芳香族系の合成吸着剤として、例えばSP 207（三菱化学社製）が挙げられ、アクリル系の合成吸着剤としてHP 1MG、HP 2MG（以上、三菱化学社製）及びXAD 7（オルガノ社製）が挙げられる。中でもHP 20、SP 825、XAD 2、XAD 4、  
10 SP 207、HP 1MG及びXAD 7が好ましく用いられる。

麦芽アルコール飲料の製造工程において、前記吸着剤は単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法において、上記の吸着剤によって吸着除去される雑味成分として、老化香味原因物質またはその前駆体物質若しくは有機酸が挙げられる。  
15

前記老化香味原因物質として、例えばカルボニル化合物やメイラード化合物等が挙げられ、また、これらの反応中間体及び最終反応生成物も本発明にかかる老化香味物質に含まれる。カルボニル化合物の具体例としては、例えばプロパナール、ヘキサナール、ヘキセナール、ペンタナール、フルフラール、トランス-2-  
20 ノネナール及びフェニルアセトアルデヒド等が挙げられ、また、メイラード化合物の具体例としては、例えば5-ヒドロキシメチルフルフラール、またはその前駆体であるグルコースまたはフルクトースなどの糖とアミノ酸との反応生成物であるアマドリ物質が挙げられる。アマドリ物質としては、例えばグルコース-グリシン、グルコース-アラニン、グルコース-ロイシン、グルコース-イソロイシン、フルクトース-プロリン、フルクトース-グルタミン酸、フルクトース-セリン、フルクトース-スレオニン等が挙げられ、またさらにメイラード反応  
25

が進行したピラジン環、ピロール環、イミダゾール環等を有する複素環化合物、例えばピラジン、2-メチルピラジン、2,5-ジメチルピラジン、2,3-ジメチルピラジン及びトリメチルピラジン等が挙げられる。さらに、上記の物質以外に老化香味を生じせしめる原因物質として、不飽和脂肪酸の分解によって生じる老化香味原因物質が挙げられる。ここで、老化香味原因物質のみならず、老化香味原因物質の前駆体、例えば、不飽和脂肪酸等を選択的に吸着除去することにより、その分解産物の生成を抑制することができ、老化香味の軽減が可能となる。

また、前記有機酸とは、麦芽アルコール飲料中に存在することにより酸味又は雑味を呈する物質であり、具体的には、例えばピログルタミン酸、酢酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、ピルビン酸、クエン酸、フマル酸及びイソクエン酸が挙げられる。

前記の不飽和脂肪酸をはじめとする老化香味原因物質には疎水性の高い物質が多く、このような疎水性物質を上記の吸着剤で吸着除去することにより、効果的に老化香味原因物質を除去することが可能となる。

一方、麦芽アルコール飲料の香味に不可欠な物質であり、本発明の吸着剤に吸着されず麦芽アルコール飲料中に残存させるべき物質として、例えばイソ $\alpha$ 酸、還元型イソ $\alpha$ 酸等が挙げられる。イソ $\alpha$ 酸は麦芽アルコール飲料において苦味を呈する物質であり、その苦味度はBU値(ビタネス・ユニット:麦芽アルコール飲料に6N塩酸溶液を添加しイソオクタンで抽出後、275nm吸光度測定を行い定量する)またはイソ $\alpha$ 酸量(mg/L:BCOJ(Brewery Convention of Japan)またはASBC(American Society of Brewing Chemists)の方法に従いHPLC法で測定する)で示される。イソ $\alpha$ 酸は疎水度が高いため、吸着剤に吸着されやすい傾向にあるが、本発明にかかる吸着剤へのイソ $\alpha$ 酸の吸着量を測定し、吸着量の少ない樹脂を選択することで、本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法に好適な吸着剤の種類を選択することができる。具体的には、吸着剤を用いて雑味成分を吸着除去した後に

、麦芽アルコール飲料のBU値の減少量が0～50%であることが好ましく、5～30%であることがより好ましい。なお、吸着剤による吸着処理によって低下したBU値及び失われたホップ香り等を回復させるために、イソ $\alpha$ 酸、イソ化ホップエキス又はその同等品を麦芽アルコール飲料の製造途中で添加してもよいし、吸着の結果失われるBU値及びホップ香り等を考慮して、吸着処理前からイソ $\alpha$ 酸、イソ化ホップエキス又はその同等品を予め添加しておいてもよい。

次に、本発明において、麦芽アルコール飲料中に存在する雑味成分を含む各種成分について、その含有量の測定方法について説明する。麦芽アルコール飲料に存在する雑味成分を含む各種成分の測定は、本発明において用いる吸着剤を決定する際の条件検討に必須であるばかりでなく、吸着剤による雑味成分の吸着除去を終えた後の麦芽アルコール飲料の品質管理にも必須の手段である。

雑味成分を含む各種成分を測定する装置または方法として、例えばHPLCまたはガスクロマトグラフィー(GC)等を用いることができる。HPLCを用いて前記物質の吸着量を測定する場合、麦芽アルコール飲料を試料として用い、水-アセトニトリルを移動相として280nmの紫外線で検出することができる。HPLCにおいて、充填剤にODS(オクタデシル基結合シリカゲル)カラムを用いた場合、溶出の結果示されるピークは前半に親水性が高い物質を、後半に疎水性の高い物質を含む場合が多く、上記の老化香味原因物質の含有量を測定する場合には、主に疎水性のピークに着目し測定を行えばよい。また、ガスクロマトグラフィーを用いて前記吸着量を測定する場合、麦芽アルコール飲料を試料として、例えばエーテル-ペンタン等の有機溶媒抽出や固相抽出後、周知の方法で測定することができる。また、上記の測定において、必要に応じてこれらの試料中の物質を直接または化学的に修飾した後に測定することができる。

上記の方法を用いて麦芽アルコール飲料の香味に影響を及ぼす物質の有無または含有量を測定することにより、麦芽アルコール飲料の香味に不可欠な要素をできるだけ除去せず、雑味成分のみを選択的に除去する吸着剤を適宜選択すること

が可能となると共に麦芽アルコール飲料に添加すべき吸着剤の適正な量を知ることができる。従って、上記の方法によって選択された吸着剤を用いることにより雑味成分のみを除去し、香味に優れ、製造直後の香味を長期間にわたって維持できる麦芽アルコール飲料を製造することが可能となる。

5 (実施例)

以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1～70 及び比較例 1～14

10 超音波処理により  $\text{CO}_2$  を除去した麦芽アルコール飲料（発泡酒及びビールの2種類）300mlを500mlビーカーに移したものを準備し、それぞれに、十分に洗浄しガラスフィルターでろ過したイオン交換樹脂または合成吸着剤をそれぞれ以下に示す添加量を添加し、攪拌しながら経時的に麦芽アルコール飲料のpHを測定した。HPLCピーク、イソ $\alpha$ 酸量、有機酸量及びトータルポリフェノール量は3時間攪拌した後の麦芽アルコール飲料をサンプルとして測定を行った。ここで、イソ $\alpha$ 酸についてはHPLCを用いて、トータルポリフェノールについてはBCOJ法（クエン酸鉄アンモニウム（III）、カルボジンメチルセルロース、エチレンジアミン四酢酸及びアンモニア水を添加して発色させた後600nmで測定した）で分析した。なお、以上の操作はすべて室温で行った。

15 (イオン交換樹脂)

20 用いたイオン交換樹脂を表1に示す。

(表 1)

	WA10	WA20	WA30	IR67	IRA96SB	XE583
特徴	アクリル系	スチレン系	スチレン系	アクリル系	スチレン系	スチレン系
	ゲルタイプ	ホーラスタイプ	ハイホーラスタイプ	ゲルタイプ		
	白色 透明 球状	淡黄色 不透明 球状	淡黄色 不透明 球状	白色 透明 球状	淡黄色 不透明 球状	淡黄色 不透明 球状
水分含量	63-69	39-45	43-55	56-62	56-62	48-54
交換容量 (meq/ml)	1.2以上	2.5以上	1.5以上	1.6	1.2	1.5

また、用いたイオン交換樹脂とその添加量を以下に示す。

	実施例	樹脂名	添加量
			(g/100ml)
5	実施例1、13、25、37	WA10	0.2
	実施例2、14、26、38	WA10	1
	実施例3、15、27、39	WA20	0.2
	実施例4、16、28、40	WA20	1
	実施例5、17、29、41	WA30	0.2
10	実施例6、18、30、42	WA30	1
	実施例7、19、31、43	IRA67	0.2
	実施例8、20、32、44	IRA67	1
	実施例9、21、33、45	IRA96SB	0.2
	実施例10、22、34、46	IRA96SB	1
15	実施例11、23、35、47	IRAXE583	0.2
	実施例12、24、36、48	IRAXE583	1

ここで、イオン交換樹脂は、蒸留水で洗浄後、1N-HCl、蒸留水及び1N-NaOH

で順に洗浄し、さらに中性になるまで蒸留水で洗浄することによりCl<sup>-</sup>型またはOH<sup>-</sup>型にした。なお、WA10、WA20、WA30は三菱化学社製、IRA67、IRA96SB、IRAXE583はオルガノ社製である。

また、実施例1～48において用いたイオン交換樹脂のイオン型及び試料は以下のとおりである。

実施例1～12：イオン型がOH<sup>-</sup>型のイオン交換樹脂 発泡酒

実施例13～24：イオン型がCl<sup>-</sup>型のイオン交換樹脂 発泡酒

実施例25～36：イオン型がOH<sup>-</sup>型のイオン交換樹脂 ビール

実施例37～48：イオン型がCl<sup>-</sup>型のイオン交換樹脂 ビール。

イオン交換樹脂による処理後の麦芽アルコール飲料のpHの変化を図1～4に示した。なお、実施例1～6の結果を図1Aに、実施例7～12の結果を図1Bに、実施例13～18の結果を図2Aに、実施例19～24の結果を図2Bに、実施例25～30の結果を図3Aに、実施例31～36の結果を図3Bに、実施例37～42の結果を図4Aに、実施例43～48の結果を図4Bに示す。また、図中、IRAXE583はIRAXEと記し、( )内にイオン交換樹脂の添加量(g/100ml)を示す。

その結果、イオン交換樹脂のイオン型がOH<sup>-</sup>型の場合には処理後の麦芽アルコール飲料のpHが上昇し、Cl<sup>-</sup>型の場合にはpHが下降した。

また、イオン交換樹脂による処理後、麦芽アルコール飲料中の成分をHPLCによって検出した際のピークの面積の和をグラフ化したものを図5～12に示した。なお、溶出の結果示されるピークは、溶出の前半に親水性成分のピークが得られ、後半に疎水性成分のピークが得られる傾向にあるため、溶出の前半を親水性のピーク、後半を疎水性のピークとしてグラフ化した。

実施例1～6及び対照(比較例1)の親水性ピークについて図5Aに、実施例1～6及び対照(比較例1)の疎水性ピークについて図5Bに、実施例7～12及び対照(比較例2)の親水性ピークについて図6Aに、実施例7～12及び対照(比



較例 2) の疎水性ピークについて図 6B に、実施例 13～18 及び対照 (比較例 5) の親水性ピークについて図 7A に、実施例 13～18 及び対照 (比較例 5) の疎水性ピークについて図 7B に、実施例 19～24 及び対照 (比較例 6) の親水性ピークについて図 8A に、実施例 19～24 及び対照 (比較例 6) の疎水性ピークについて図 8B に、実施例 25～30 及び対照 (比較例 5) の親水性ピークについて図 9A に、実施例 25～30 及び対照 (比較例 5) の疎水性ピークについて図 9B に、実施例 31～36 及び対照 (比較例 6) の親水性ピークについて図 10A に、実施例 31～36 及び対照 (比較例 6) の疎水性ピークについて図 10B に、実施例 37～42 及び対照 (比較例 7) の親水性ピークについて図 11A に、実施例 37～42 及び対照 (比較例 7) の疎水性ピークについて図 11B に、実施例 43～48 及び対照 (比較例 8) の親水性ピークについて図 12A に、実施例 43～48 及び対照 (比較例 8) の疎水性ピークについて図 12B に示す。なお、図中、ピーク面積は  $\text{mA} \cdot \text{s}$  で示し、( ) 内にイオン交換樹脂の添加量 ( $\text{g}/100\text{ml}$ ) を示す。

その結果、疎水性の成分がイオン交換樹脂に吸着されていることが確認された。また、WA30、IRA96SB 及び IRAXE583 を用いたときに吸着される成分が多く、吸着剤の添加量が多いほど吸着の効果が高いことが確認された。

さらに、イオン交換樹脂処理後の麦芽アルコール飲料中の有機酸量を図 16～17 に示す。なお、実施例 1～6、13～18 及び対照 (比較例 1、3) について図 16A に、実施例 7～12、19～24 及び対照 (比較例 2、4) について図 16B に示す。また、実施例 25～30、37～42 及び対照 (比較例 5、7) について図 17A に、実施例 31～36、43～48 及び対照 (比較例 6、8) について図 17B に示す。図 16～17 中、イオン交換樹脂のイオン型が  $\text{Cl}^-$  であるものについては、「樹脂名- $\text{Cl}$ 」で示し、 $\text{OH}^-$  型であるものについては樹脂名のみで示す。また、図中、( ) 内にイオン交換樹脂の添加量 ( $\text{g}/100\text{ml}$ ) を示す。

各種有機酸は  $\text{OH}^-$  型及び  $\text{Cl}^-$  型のいずれのイオン型の樹脂にも吸着され、中でも

クエン酸が最も吸着されやすく、酢酸及びピログルタミン酸はほとんど吸着されなかった。

また、イオン交換樹脂処理後の麦芽アルコール飲料中のポリフェノール量を図18～図19に示す。なお、実施例1～6、13～18及び対照（比較例1、3）について図18Aに、実施例7～12、19～24及び対照（比較例2、4）について図18Bに、実施例25～30、37～42及び対照（比較例7、9）について図19Aに、実施例31～36、43～48及び対照（比較例8、10）について図19Bに示す。また、図中、（ ）内にイオン交換樹脂の添加量（g/100 ml）を示す。

その結果、WA30、IRA96SB及びIRAXE583を用いたときにポリフェノールが吸着されやすい傾向にあることが確認された。

（合成吸着剤）

用いた合成吸着剤を表2及び表3に示す。

（表2）

	HP1MG	SP207	SB825	HP20
材質	マクリル系	芳香族系	スチレン-ジビニルベンゼン系	スチレン-ジビニルベンゼン系
水分	63.0	50.4	56.1	56.5
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	333	627	977	511
特徴	極性が高い	疎水性強		

(表 3)

	XAD2	XAD4	XAD7
材質	スチレン系	スチレン系	アクリル系
表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	300	725	450
水分	47	48	69
平均孔径	100	48	85
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	333	627	977
特徴	非極性	非極性	

また、用いた合成吸着剤とその添加量を以下に示す。

5	実施例	吸着剤	添加量	添加時間
			(g/100ml)	(時間)
	実施例49、59	XAD2	1	1
	実施例50、60	XAD4	1	1
	実施例51、61	XAD4	0.1	3
10	実施例52、62	XAD7	1	1
	実施例53、63	XAD7	0.1	3
	実施例54、64	HP1MG	1	1
	実施例55、65	SP207	1	1
	実施例56、66	HP20	1	1
15	実施例57、67	HP20	0.1	3
	実施例58、68	SP825	1	1

実施例49～58は発泡酒について測定を行った場合、実施例59～68はビールについて測定を行った場合を示す。

また、HPLCによって検出されたピークの面積の和をグラフ化したものを、実施例 4 9～5 8 及び対照（比較例 1 1）の親水性ピークについて図 1 3 Aに、実施例 4 9～5 8 及び対照（比較例 1 1）の疎水性ピークについて図 1 3 Bに、実施例 5 9～6 8 及び対照（比較例 1 2）の親水性ピークについて図 1 4 Aに、実施例 5 9  
5 ～6 8 及び対照（比較例 1 2）の疎水性ピークについて図 1 4 Bに示す。図 1 4 中、（1 h）は合成吸着剤の添加時間が 1 時間であることを示し、（0.1）は合成吸着剤の添加量が 0.1g/mlであることを示す。

その結果、SP207、SP825、XAD2及びXAD7による麦芽アルコール飲料中の成分の吸着が多いことが確認された。

10 また、各種合成吸着剤を添加した発泡酒中のイソ $\alpha$ 酸の濃度変化を図 1 5 に示す。ここで、合成吸着剤に代えてDEAE（比較例 1 3）を用いた場合についても測定を行った。

その結果、XAD4またはHP1MGを用いたときに麦芽アルコール飲料中のイソ $\alpha$ 酸の吸着が少ないことが確認された。

15 さらに、各種合成吸着剤を添加した発泡酒及びビール中のポリフェノール量を実施例 4 9～5 8 及び対照（比較例 1 1）について図 1 8 Cに、実施例 5 9～6 8 及び対照（比較例 1 2）について図 1 9 Cに示す。また、PVPP(F)（実施例 6 9）、PVPP(RS)（実施例 7 0）、DEAE（比較例 1 3）及びSiO<sub>2</sub>（比較例 1 4）を用いた場合についてもポリフェノール量の測定を行った。図中、（ ）は合成吸着  
20 剤の添加量（g/ml）であることを示す。

その結果、合成吸着剤によるポリフェノールの吸着力の強さは、発泡酒及びビールともに同様の傾向が見られ、HP1MG、HP20、SP825、SP207、XAD2、XAD7を用いたときに麦芽アルコール飲料中のポリフェノールの吸着が多いことが確認された。また、SiO<sub>2</sub>及びDEAEではポリフェノールの吸着はほとんど見られなかった。

#### 25 実施例 7.1～8.8 及び比較例 1.5～2.0

合成吸着剤を 60℃で 1 時間滅菌水中で加熱した後、ガラスフィルターでろ過し

た。これらを麦芽アルコール飲料633mlにそれぞれ添加し、空寸から酸素をできる  
だけ除くため、ノッキングして空寸を泡で満たした後、打栓した。これらを室温  
で2時間振盪後、37°Cで1週間保存し、分析及び官能試験を行った。官能試験は  
5 プロファイル法（訓練されたパネルにより、老化臭味、紙臭味、酸化臭味及び総  
合老化度につき官能的に評価し、データを統計解析に供した）で行った。

まず、合成吸着剤であるHP1MG、XAD4及びXAD7について、HP1MGについては最終  
濃度が0.1、0.2及び0.4g/100ml、XAD4については最終濃度が0.2及び0.4g/100ml  
、XAD7については最終濃度が0.1、0.2及び0.4g/100mlになるように麦芽アルコー  
ル飲料に添加し、37°Cで1週間保存した後、官能試験を行った。その結果を表  
10 4～表6（実施例71～78及び比較例15～17）に示す。表中、（ ）内  
は吸着剤の濃度(g/100ml)を示し、結果は0～4の数値で示され、数の大きい方が  
老化香味が高いことを示す。また、数値はFriedman検定を用いて検定を行った（  
表中、\*は $p<0.05$ であることを示し、\*\*は $p<0.01$ であることを示す）。

15 （表4）

	比較例15	実施例71	実施例72	実施例73
	対照	HP1MG(0.1)	HP1MG(0.2)	HP1MG(0.4)
老化臭	2.4	2.5	1.6*	1.9
紙臭	2.1	2.1	1.1*	1.4
酸化臭	1.4	1.4	1.2	1.1
総合老化度	2.4	2.4	1.5	2.0

（表5）

	比較例16	実施例74	実施例75
	対照	XAD4(0.2)	XAD4(0.4)
老化臭	2.5	2.1	2.2
紙臭	2.1	1.6	1.5
酸化臭	1.5	1.4	1.4
総合老化度	2.6	2.1	2.1

(表 6)

	比較例17	実施例76	実施例77	実施例78
	対照	XAD7(0.1)	XAD7(0.2)	XAD7(0.4)
老化臭	2.4	1.6*	1.9	1.9
紙臭	2.4	1.3**	1.6*	1.4
酸化臭	0.9	0.6	0.9	0.8
総合老化度	2.4	1.6*	1.7*	1.7*

その結果、0.2g/100mlのHP1MGを用いた場合、紙臭及び老化臭が対照より有意に低いことが明らかとなった。また、XAD 7を用いた場合、老化臭、紙臭及び総合老化度が対照より有意に低いことが確認された。

次に、各種合成吸着剤添加1週間後に、プロファイル法におけるパネル数を8人(HP1MG、SP825及びSP207)または10人(XAD2、XAD4及びXAD7)で官能試験を行った。結果を表7～表8(実施例79～84及び比較例18～19)に示す。

(表 7)

	比較例18	実施例79	実施例80	実施例81
	対照	HP1MG	SP825	SP207
老化臭	2.4	1.9	2.3	2.3
紙臭	2.6	1.3**	1.4*	1.1**
酸化臭	1.7	1.4	1.9	1.9
総合老化度	2.9	1.9**	2.3*	2.1**

(表 8)

	比較例19	実施例82	実施例83	実施例84
	対照	XAD2	XAD4	XAD7
老化臭	2.9	2.2**	2.5	2.0**
紙臭	2.7	1.5**	1.8**	1.5**
酸化臭	2.1	1.4**	1.8	1.5**
総合老化度	2.9	2.1**	2.5	1.9**

その結果、HP1MG、SP825及びSP207のいずれを用いた場合においても対照と比較して紙臭及び総合老化度が有意に低いことが確認された。また、XAD2またはXAD7

を用いた場合においては老化臭、紙臭、酸化臭及び総合老化度のいずれもが対照と比較して有意に低下し、XAD4を用いた場合においても紙臭が有意に低下していることが確認された。

- 5 さらに、上記の方法で合成吸着剤を添加後、ノッキングして空寸を泡で満たし打栓した後、2時間振盪し麦芽アルコール飲料中の吸着剤を除き、その後37℃で1週間保存し官能試験を行った。結果を表9（実施例85～88及び比較例20）に示す。

（表9）

	比較例20	実施例85	実施例86	実施例87	実施例88
	対照	HP1MG(0.2)	HP1MG(0.4)	XAD4(0.2)	XAD7(0.2)
老化臭	2.5	1.6	1.8	1.9	1.9
紙臭	2.3	1.1**	1.2**	1.6	1.2**
酸化臭	1.6	1.1	1.2	1.2	1.2
総合老化度	2.5	1.4**	1.7*	1.8	1.7*

- 10 その結果、HP1MG及びXAD7を用いた場合に紙臭及び総合老化度が有意に低いことが確認された。

上記の官能試験の結果より、合成吸着剤添加により麦芽アルコール飲料中の老化香味、特に老化臭及び紙臭が軽減された。特に紙臭については、その軽減が著しく、吸着剤の効果が認められた。

- 15 実施例89～136及び比較例21～31

- 発泡酒またはビール20リットルに通常の製造工程において用いられるろ過助剤（珪藻土）に加えて、合成吸着剤であるHP1MG、XAD-4、XAD-7を湿重量で2g/l相当分添加し、ろ過を行った。HP1MGに関しては4g/l相当分の添加についても実施した。HP1MGについては、湿重量で4g/l添加したものも準備した（表中、HP1MGX2と表す）。ろ過した発泡酒溶液を37℃で1週間及び30℃で1ヶ月間保存した後、苦味価（BU：ビタネスユニットで示す）、トータルポリフェノール量、色度分析値、HPLCピーク、トランス-2-ノネナール量及び官能検査について分析を行った。
- 20

発泡酒を保存する前に行った官能試験の結果を表 1 0（実施例 8 9～9 2 及び比較例 2 1）に、ビールを保存する前に行った官能試験の結果を表 1 1（実施例 9 3～9 6 及び比較例 2 2）に示す。

5 (表 1 0)

	比較例 21	実施例 89	実施例 90	実施例 91	実施例 92
	対照	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
香り点	100	102	97	102	98
味点	100	94	94	94	97
濃醇点	100	100	100	100	99
後味点	100	100	104	99	103
苦味点	100	103	103	101	101
総合	100	100	99	99	100

(表 1 1)

	比較例 22	実施例 93	実施例 94	実施例 95	実施例 96
	対照	HP1MG	HP20	XAD4	XAD7
香り点	100	100	100	94	102
味点	100	98	100	106	96
濃醇点	100	108	100	104	106
後味点	100	98	102	102	98
苦味点	100	100	102	98	102
総合	100	100	101	100	101

また、発泡酒を 3 7℃で1週間保存した後の官能試験の結果を表 1 2（実施例 9 7～1 0 0 及び比較例 2 3）に、3 0℃で1ヶ月保存した後の結果を表 1 3（実施例 1 0 1～1 0 4 及び比較例 2 4）に、ビールを 3 7℃で1週間保存した後の官能試験の結果を表 1 4（実施例 1 0 5～1 0 8 及び比較例 2 5）に、3 0℃で1ヶ月保存した後の結果を表 1 5（実施例 1 0 9～1 1 2 及び比較例 2 6）に示す。数値はFriedman検定により検定を行った（表中、\*は $p<0.05$ であることを示し、\*\*は $p<0.01$ であることを示す）。



(表 1 2)

	比較例23	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100
	対照	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
老化臭	2.6	2.2	1.9**	2.0*	2.2
紙臭	2.5	1.5*	1.5**	2.0	1.7
酸化臭	1.5	1.2	1.0	1.1	1.1
総合老化度	2.8	2.2	1.8**	2.1*	2.2

(表 1 3)

	比較例24	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104
	対照	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
老化臭	2.3	1.8*	1.9	1.9*	2.3
紙臭	2.2	1.4	1.4	1.7	1.6
酸化臭	1.6	1.4	1.6	1.4	1.6
総合老化度	2.3	1.8	2.0	1.9	2.4

5

(表 1 4)

	比較例25	実施例105	実施例106	実施例107	実施例108
	対照	HP1MG	HP20	XAD4	XAD7
老化臭	1.7	1.4	1.2*	1.4	1.6
紙臭	1.8	1.2	1.2	1.5	1.3
酸化臭	1.1	0.9	0.9	1.2	1.0
総合老化度	1.9	1.4	1.2*	1.7	1.6

(表 1 5)

	比較例26	実施例109	実施例110	実施例111	実施例112
	対照	HP1MG	HP20	XAD4	XAD7
老化臭	2.3	1.8	1.9	2.2	1.9
紙臭	2.1	1.6*	1.4	2.1	1.6*
酸化臭	1.3	1.2	1.3	1.6	1.4
総合老化度	2.2	1.8	1.9	2.3	1.8

その結果、発泡酒及びビールのいずれにおいても、保存前の試飲では香り、味  
 などに若干の違いは認められたものの、有意差は認められず、対照より劣った香

10

味は認められなかった。しかし、37℃で1週間保存した後では、発泡酒及びビールのいずれにおいても、いずれの吸着剤を添加した場合でも対照より老化香味、特に老化臭及び紙臭の低減が有意に認められた。さらに、30℃で1ヶ月保存した後では、発泡酒においては老化臭及び紙臭の低減が有意に認められた。一方、ビールにおいては老化臭及び紙臭とも低減が認められたが、HP1MG及びHP20において老化香味の吸着効果は顕著であった。

また、発泡酒中の苦味価（BU：ビタネス・ユニットで示す）、トータルポリフェノール量及び色度分析値の結果を表16（実施例113～116及び比較例26）に、ビール中の前記項目の結果を表17（実施例117～120及び比較例27）に示す。

(表16)

	比較例26	実施例113	実施例114	実施例115	実施例116
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
BU	24.5	20.1	16.4	23.3	16.4
トータルポリフェノール(mg/L)	122	96	96	116	104
色度(EBC°)	9.9	9.2	8.8	9.6	8.7

(表17)

	比較例27	実施例117	実施例118	実施例119	実施例120
	control	HP1MGX1	HP20	XAD4	XAD7
BU	21.9	21.0	15.4	18.0	14.8
トータルポリフェノール(mg/L)	182	173	169	149	162
色度(EBC°)	8.2	7.4	7.7	8.1	7.3

その結果、発泡酒及びビールのいずれにおいてもイソ $\alpha$ 酸、トータルポリフェノール及び色度の一部が吸着剤に吸着された。また、XAD4の吸着量が他の吸着剤より小さい傾向にあった。

また、HPLCで検出されたピークの面積の和についての結果を図20～21に示す。発泡酒及びビールのいずれにおいても、疎水性の高いHPLCピークは吸着剤によって吸着を受けやすいことが確認された。また、発泡酒ではXAD4において吸着量が他の吸着剤より小さい傾向にあったのに対し、ビールではその傾向は見られなかった。

さらに、保存した後の発泡酒に含まれるトランス-2-ノネナール量について表18（実施例121～124及び比較例28）に、保存中に増加したトランス-2-ノネナール量について表19（実施例125～128及び比較例29）に示す。また、保存した後のビールに含まれるトランス-2-ノネナール量について表20（実施例129～132及び比較例30）に、保存中に増加したトランス-2-ノネナール量について表21（実施例133～136及び比較例31）に示す。表中、30℃で1ヶ月保存した場合を「30°C1m」と示し、37℃で1週間保存した場合を「37°C1w」と記す。

(表18)

	比較例28	実施例121	実施例122	実施例123	実施例124
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0℃	0.10	0.07	0.07	0.09	0.08
37°C1w	0.29	0.24	0.14	0.24	0.18
30°C1m	0.33	0.2	0.16	0.33	0.18

(表19)

	比較例29	実施例125	実施例126	実施例127	実施例128
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
37°C1w	0.19	0.17	0.07	0.15	0.10
30°C1m	0.23	0.13	0.09	0.24	0.10

(表 2 0)

	比較例30	実施例129	実施例130	実施例131	実施例132
	control	HP1MG	HP20	XAD4	XAD7
0°C	0.08	0.11	0.07	0.12	0.08
37°C1w	0.17	0.14	0.1	0.15	0.1
30°C1m	0.18	0.14	0.12	0.16	0.1

(表 2 1)

	比較例31	実施例133	実施例134	実施例135	実施例136
	control	HP1MG	HP20	XAD4	XAD7
37°C1w	0.09	0.03	0.03	0.03	0.02
30°C1m	0.1	0.03	0.05	0.04	0.02

5        その結果、トランス-2-ノネナールは吸着剤で吸着され、発泡酒においてXA  
D4を用いて30°Cで1ヶ月保存した場合を除き、保存後も発泡酒及びビールのいずれ  
10        においてもトランス-2-ノネナールの含有量は減少した。また、吸着剤存在下  
で保存することにより、トランス-2-ノネナールの増加が抑制される傾向にあ  
り、吸着剤によってトランス-2-ノネナール前駆体の除去も起こっていると考え  
10        えられた。

#### 実施例137～171及び比較例32～40

15        合成吸着剤HP1MGを60°Cで1時間滅菌水中で加熱した後、ガラスフィルターでろ  
過した。これらを麦芽アルコール飲料（ビール）633mlに0.2g/100ml、1.0g/100m  
l、5.0g/100mlの濃度でそれぞれ添加し、空寸から酸素をできるだけ除くため、ノ  
20        ッキングして空寸を泡で満たした後、打栓した。これらを室温で2時間振盪後、3  
7°Cで1週間保存し、官能試験を行った。官能試験はプロファイル法（訓練された  
パネルにより、色、香り、味、後味、濃醇さ及び苦みにつき官能的に評価し、デ  
ータを統計解析に供した）で行った。また、同時に苦味価（BU）の測定の測定  
も行った。その結果を表22（実施例137～139及び比較例32）に示す。

(表 2 2)

	比較例32	実施例137	実施例138	実施例139
	対照	0.2g/100ml	1.0g/100ml	5.0g/100ml
色	100	100	95	79
香り	100	102	90	63
味	100	100	75	65
後味	100	103	97	72
濃醇さ	100	90	69	62
苦味	100	98	77	67
BU吸着(%)	0	24	48	86

また、合成吸着剤HP1MG、XAD4及びXAD7を湿重量で2g/l麦芽アルコール飲料（ビール及び発泡酒）に添加して30℃で1ヶ月又は37℃で1週間保存し、保存後の麦芽アルコール飲料に含まれる2-Me-プロパナール、2-Me-ブタナール、3-Me-ブタナール及びフェニルアセトアルデヒドの量を測定した。HP1MGについては、湿重量で4g/l添加したものも準備した（表中、HP1MGX2と表す）。

保存した後の発泡酒に含まれる2-Me-プロパナール量について表23（実施例140～143及び比較例33）に、2-Me-ブタナール量について表24（実施例144～147及び比較例34）に、3-Me-ブタナール量について表25（実施例148～151及び比較例35）に、フェニルアセトアルデヒド量について表26（実施例152～155及び比較例36）に示す。また、保存した後のビールに含まれる2-Me-プロパナール量について表27（実施例156～159及び比較例37）に、2-Me-ブタナール量について表28（実施例160～163及び比較例38）に、3-Me-ブタナール量について表29（実施例164～167及び比較例39）に、フェニルアセトアルデヒド量について表30（実施例168～171及び比較例40）に示す。表中、30℃で1ヶ月保存した場合を「30℃1m」と示し、37℃で1週間保存した場合を「37℃1w」と記す。また、表中の数値はcontrolを100としたときの相対値で表す。

(表 2 3)

	比較例33	実施例140	実施例141	実施例142	実施例143
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	76	63	80	72
37°C1w	100	89	87	94	83
30°C1m	100	88	84	89	81

(表 2 4)

	比較例34	実施例144	実施例145	実施例146	実施例147
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	68	58	84	68
37°C1w	100	73	60	83	67
30°C1m	100	84	71	85	63

5

(表 2 5)

	比較例35	実施例148	実施例149	実施例150	実施例151
	control	HP1MG	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	71	67	76	73
37°C1w	100	83	78	86	82
30°C1m	100	88	79	83	76

(表 2 6)

	比較例36	実施例152	実施例153	実施例154	実施例155
	control	HP1MG	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	115	84	107	108
37°C1w	100	98	106	86	96
30°C1m	100	101	101	89	89

(表 2 7)

	比較例37	実施例156	実施例157	実施例158	実施例159
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	78	58	75	64
37°C1w	100	98	93	103	94
30°C1m	100	92	82	88	82

10

(表 28)

	比較例38	実施例160	実施例161	実施例162	実施例163
	control	HP1MGX1	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	89	82	91	85
37°C1w	100	90	85	97	85
30°C1m	100	92	88	90	88

(表 29)

	比較例39	実施例164	実施例165	実施例166	実施例167
	control	HP1MG	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	80	73	77	72
37°C1w	100	98	72	78	72
30°C1m	100	91	86	85	87

5 (表 30)

	比較例40	実施例168	実施例169	実施例170	実施例171
	control	HP1MG	HP1MGX2	XAD4	XAD7
0°C	100	93	73	84	74
37°C1w	100	88	78	88	81
30°C1m	100	84	75	84	81

その結果、2-Me-プロパナール、2-Me-ブタナール及び3-Me-ブタナールはいずれの合成吸着剤にも吸着され、麦芽アルコール飲料中の含有量は減少した。しかしながら、フェニルアセトアルデヒドは発泡酒ではHP1MGの使用において明確な吸着は認められなかったが、XAD4及びXAD7の使用では吸着傾向が認められた。一方、フェニルアセトアルデヒドはビール中では十分に吸着され、吸着後の含有量は減少した。

#### 産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明の麦芽アルコール飲料の製造方法によれば、麦芽アルコール飲料の製造工程において、吸着剤を用いて雑味成分を吸着除去することにより、製造後の香味の老化を抑制し、製造直後の香味を維持することができる麦芽アルコール飲料の製造方法を提供することが可能となる。

## 請求の範囲

1. 麦芽アルコール飲料の製造方法において、吸着剤を用いて麦汁、麦芽アルコール飲料中間品または麦芽アルコール飲料から雑味成分の少なくとも一部を吸着除去することを特徴とする麦芽アルコール飲料の製造方法。  
5
2. 前記吸着剤がイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の麦芽アルコール飲料の製造方法。
3. 前記吸着剤が合成吸着剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の麦芽アルコール飲料の製造方法。
- 10 4. 前記雑味成分が老化香味原因物質または老化香味原因物質前駆体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか一項に記載の麦芽アルコール飲料の製造方法。
- 15 5. 前記雑味成分がカルボニル化合物またはメイラード化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のうちのいずれか一項に記載の麦芽アルコール飲料の製造方法。
6. 前記雑味成分が有機酸であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のうちのいずれか一項に記載の麦芽アルコール飲料の製造方法。



図1A

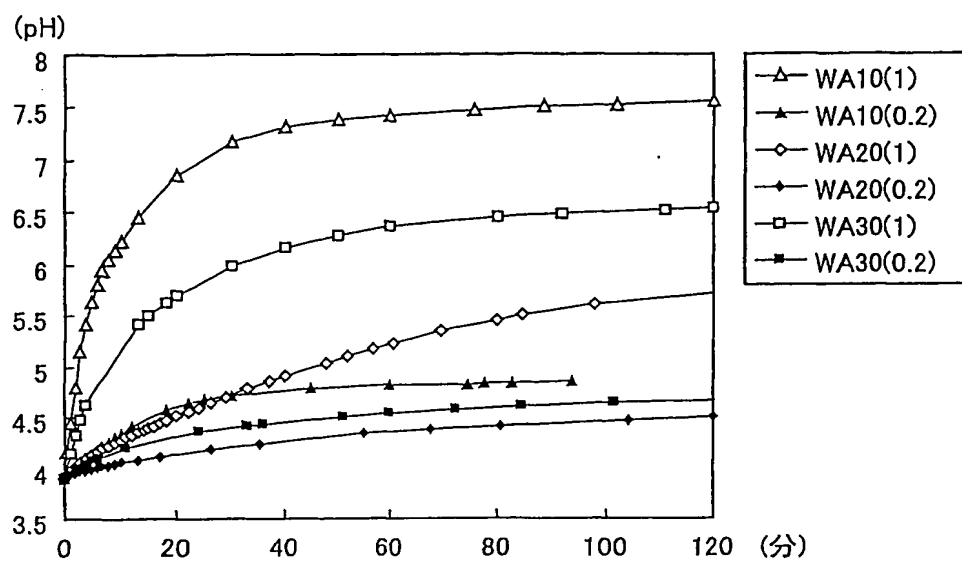


図1B

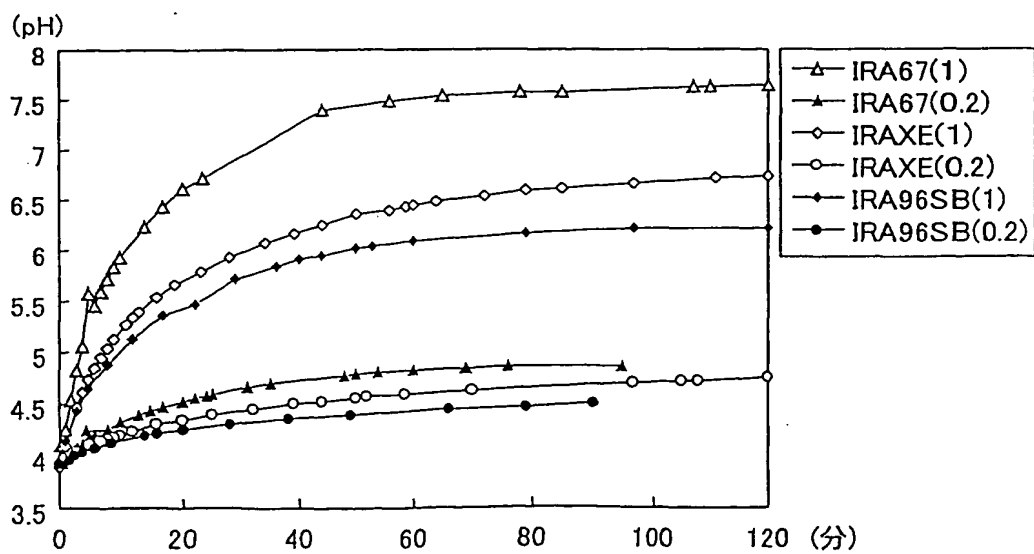


図2A

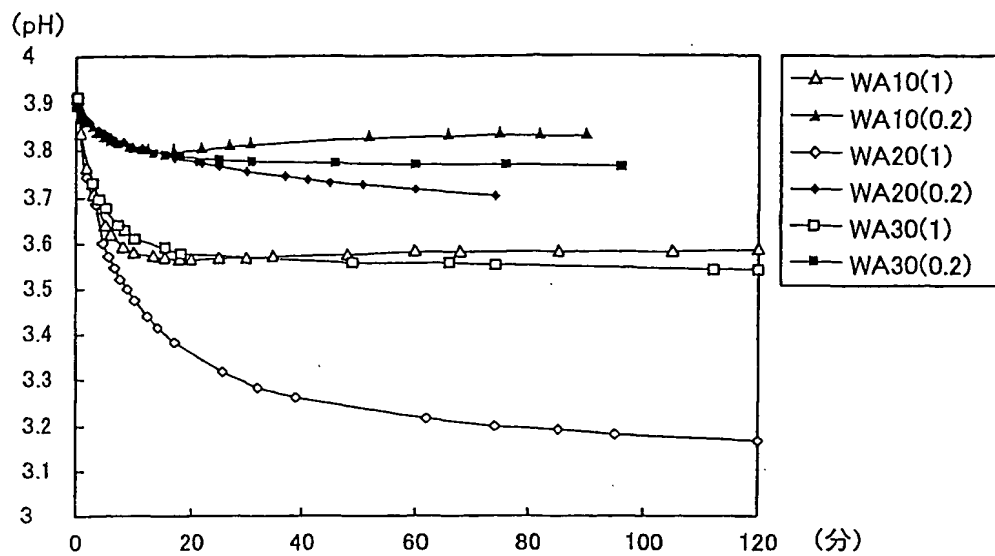


図2B

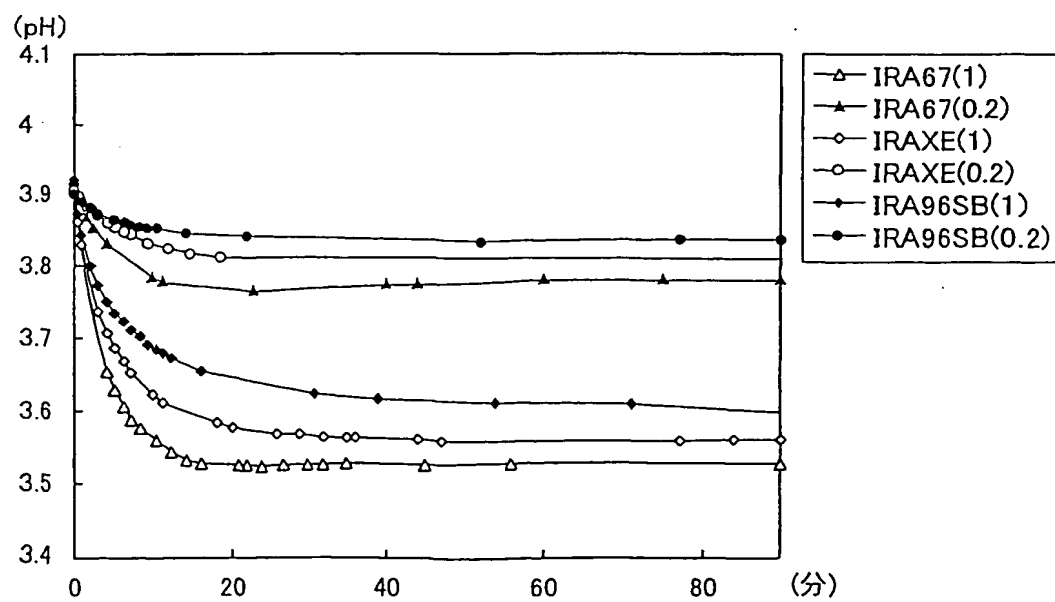


図3A

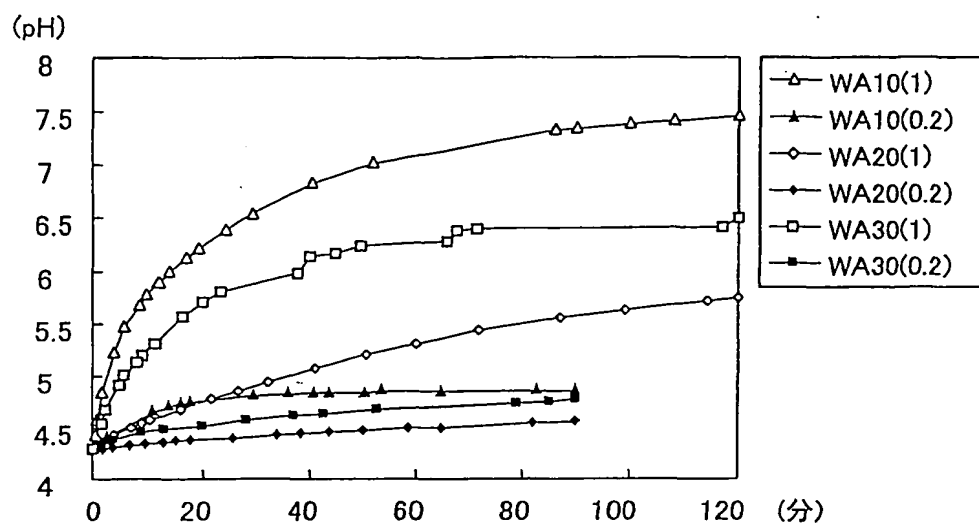


図3B

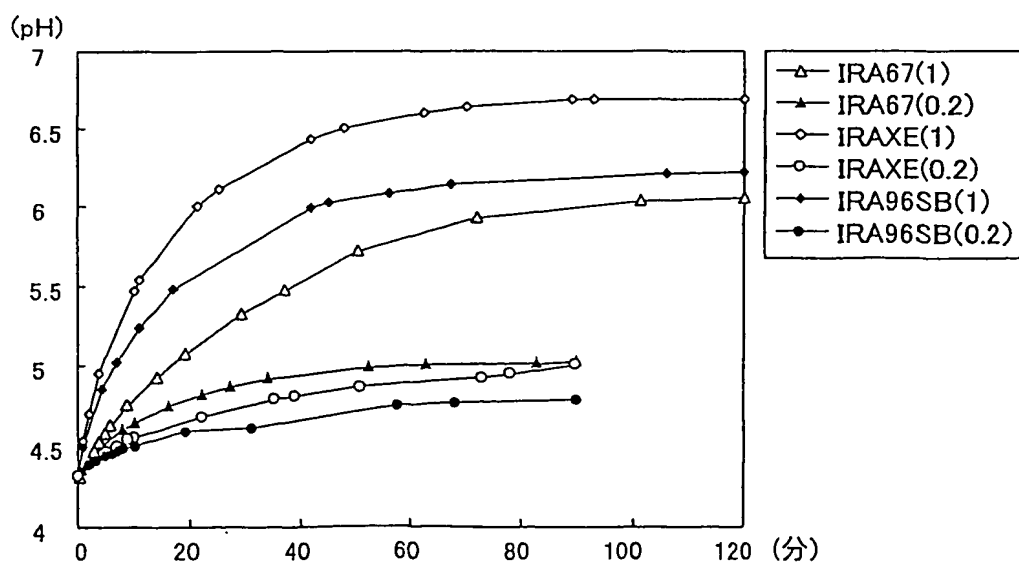


図4A

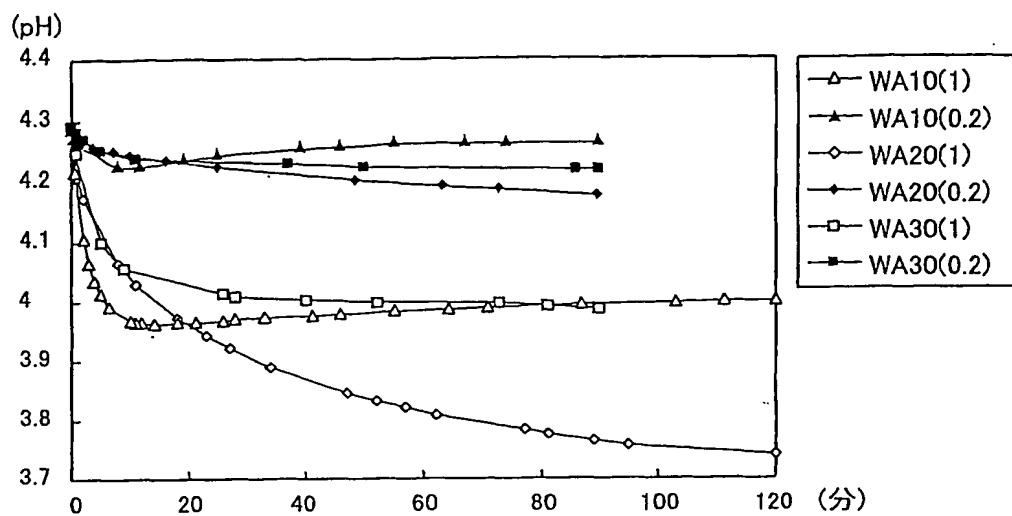


図4B

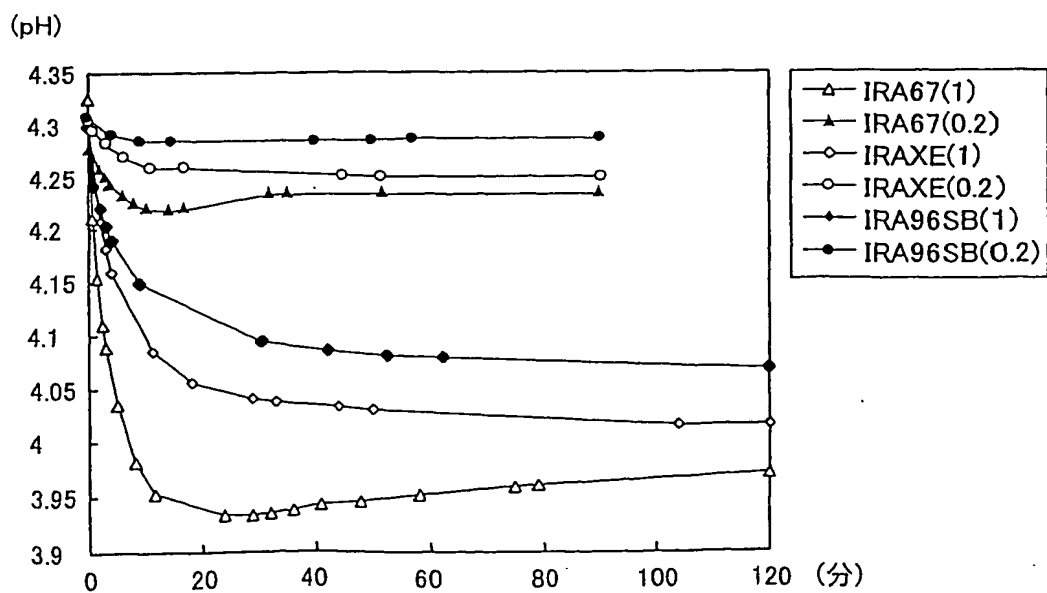


図5A

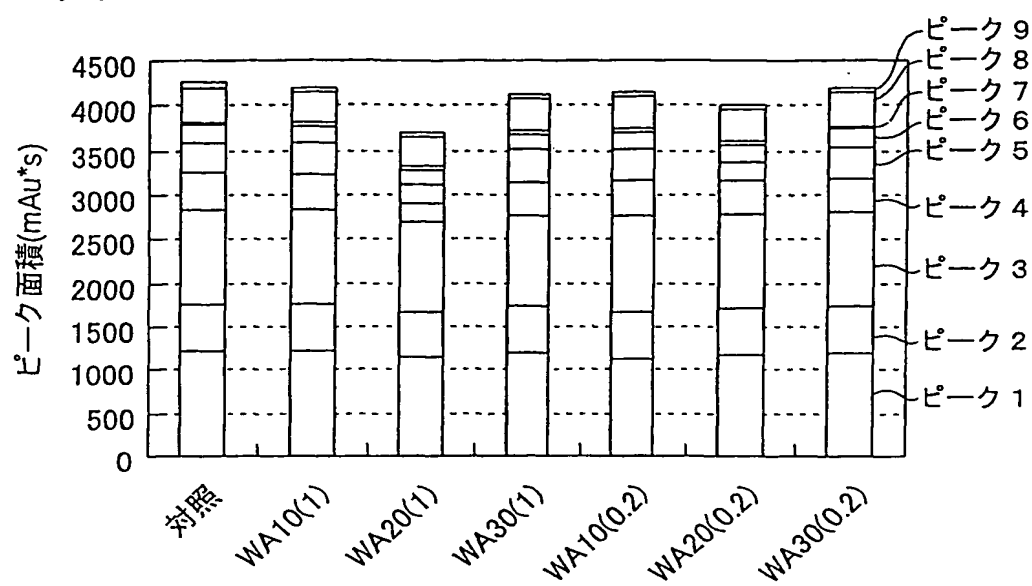


図5B

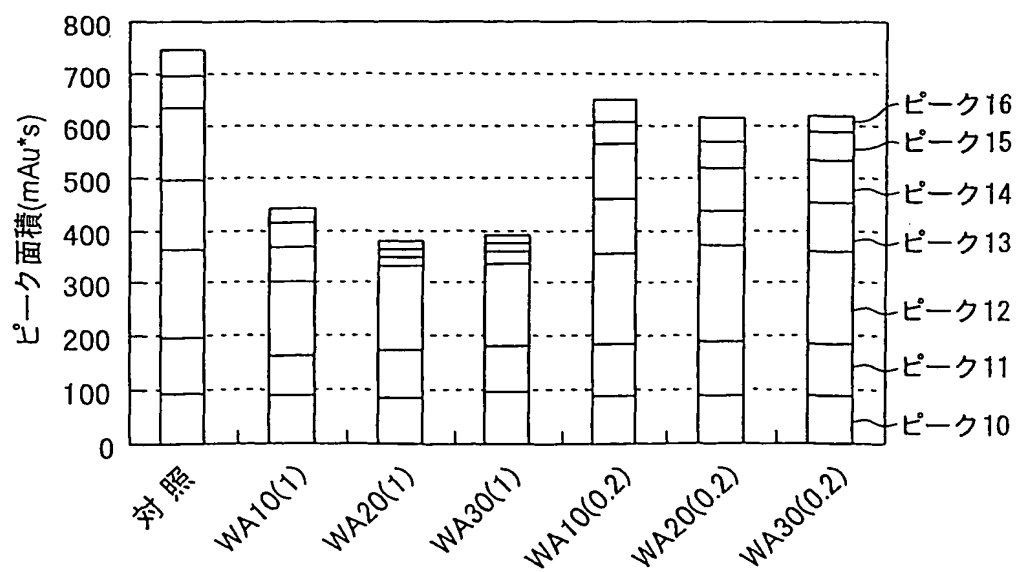


図6A

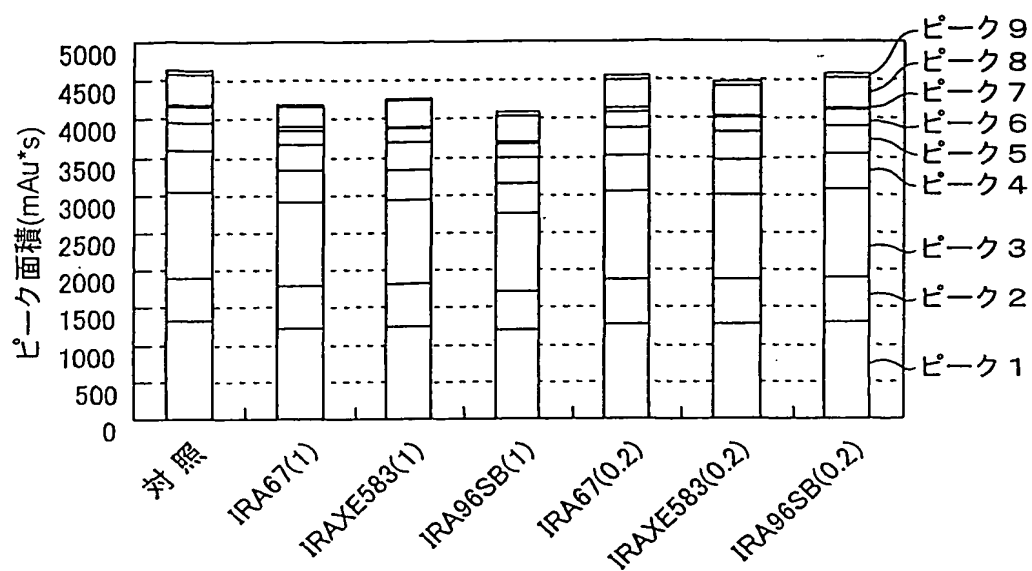


図6B

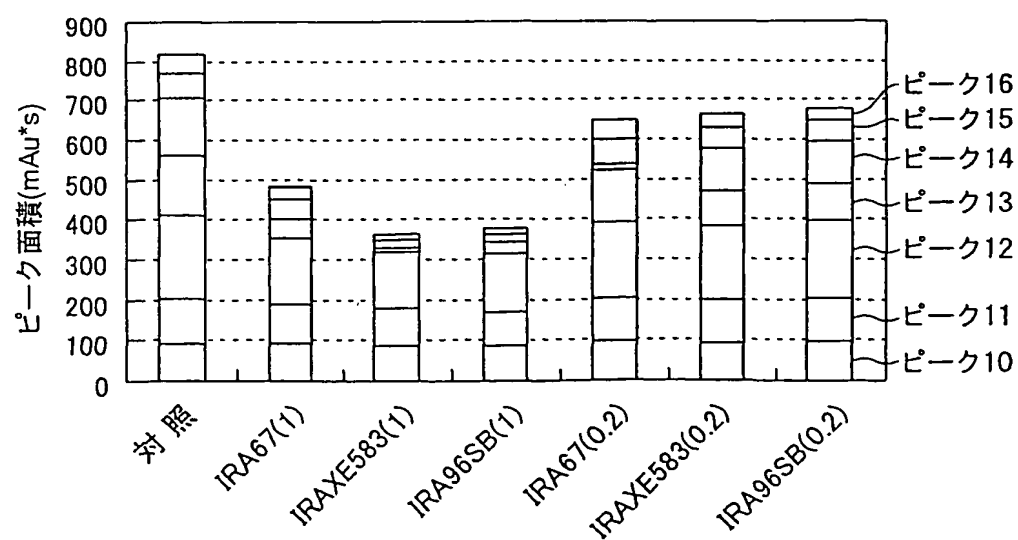


図7A

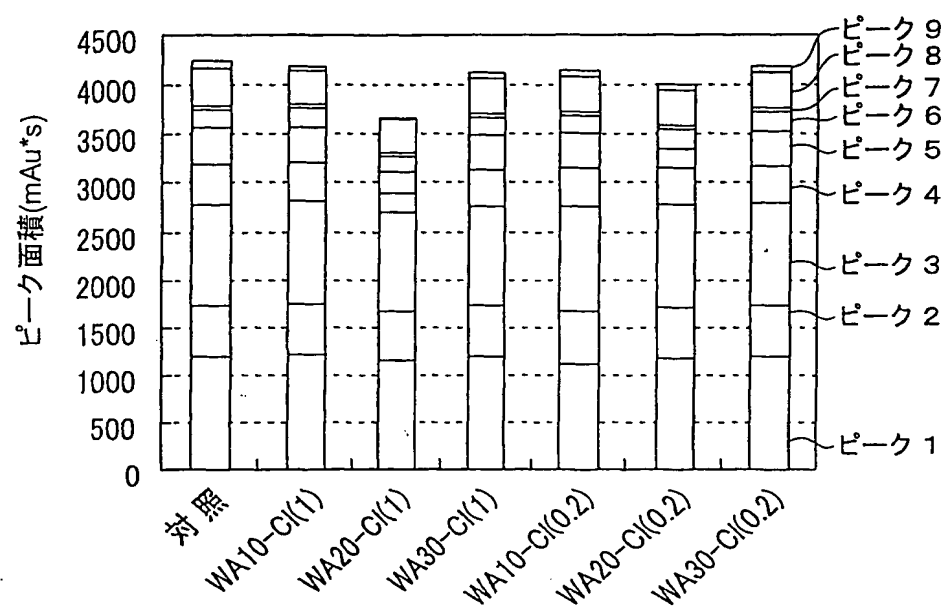


図7B

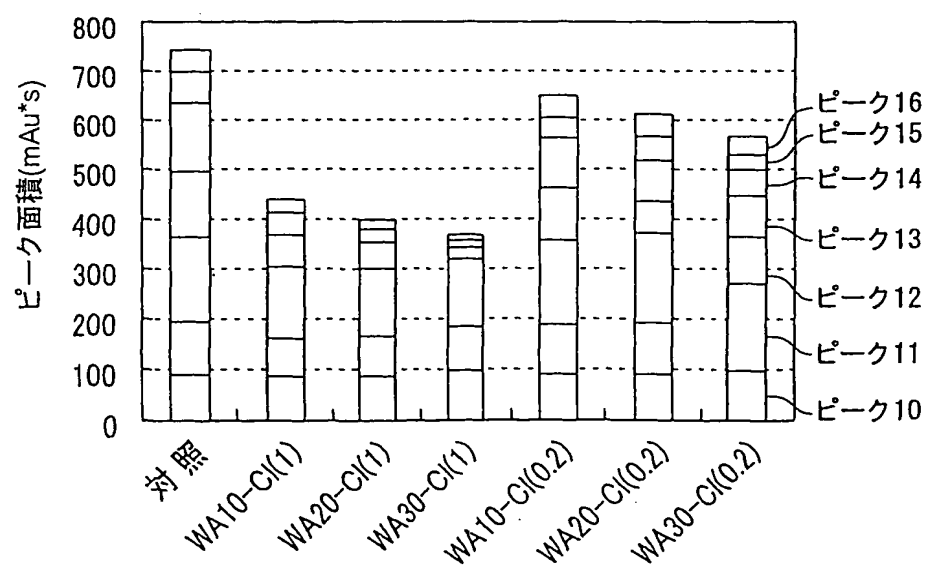


図8A

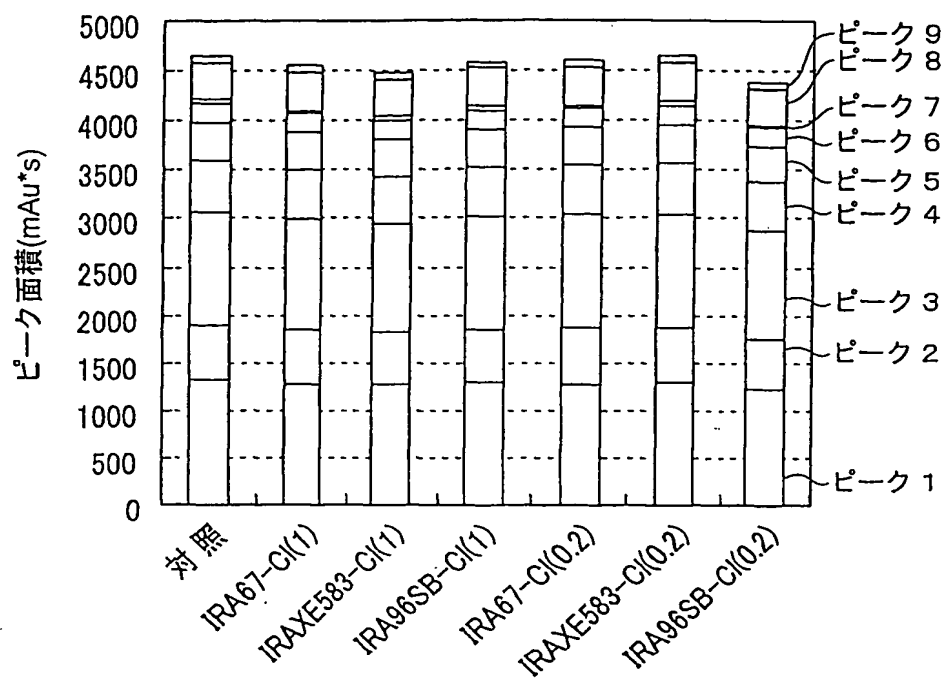


図8B

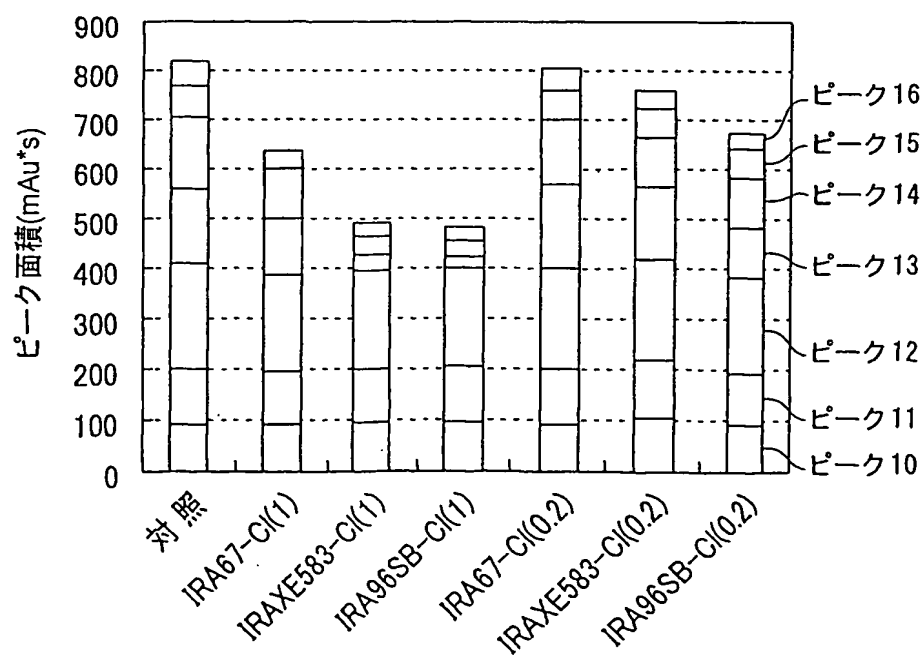




図9A

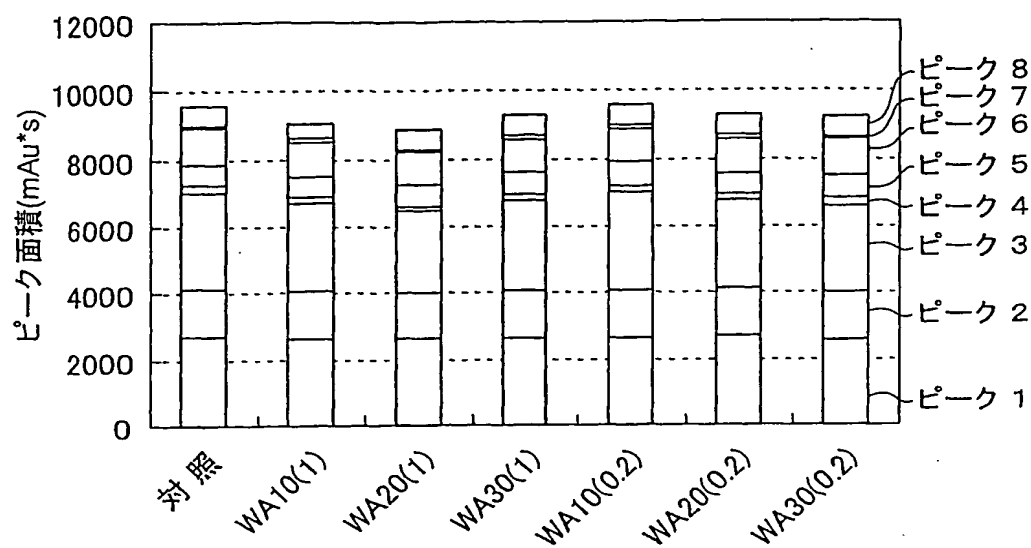


図9B

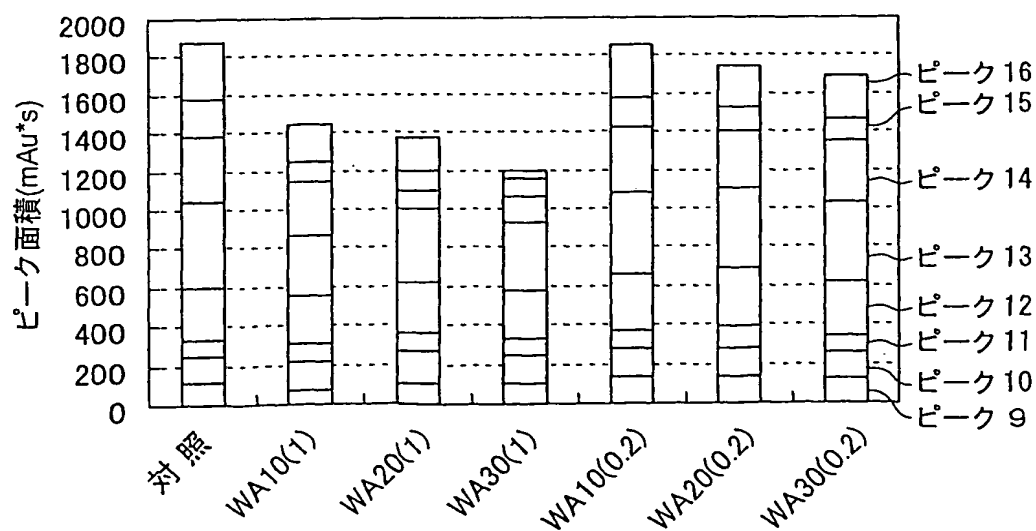


図10A

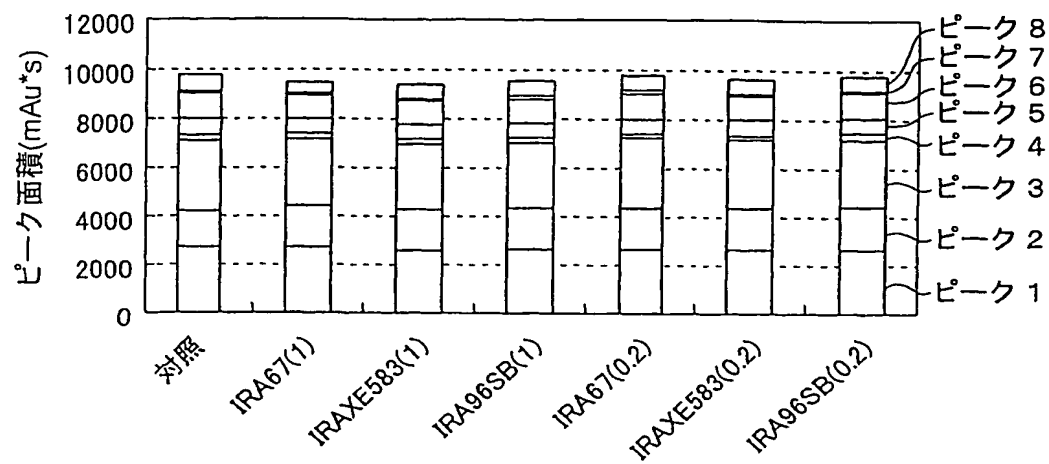


図10B

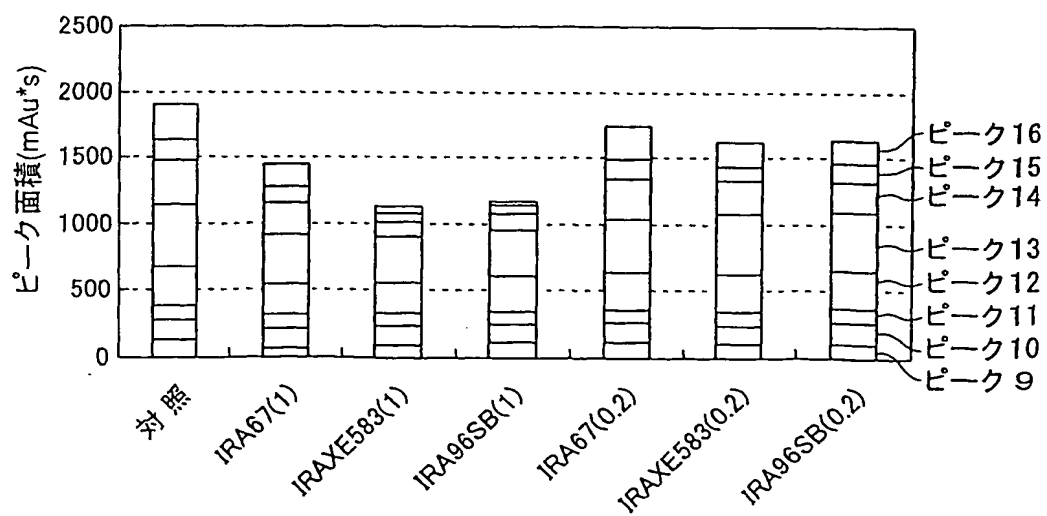


図11A

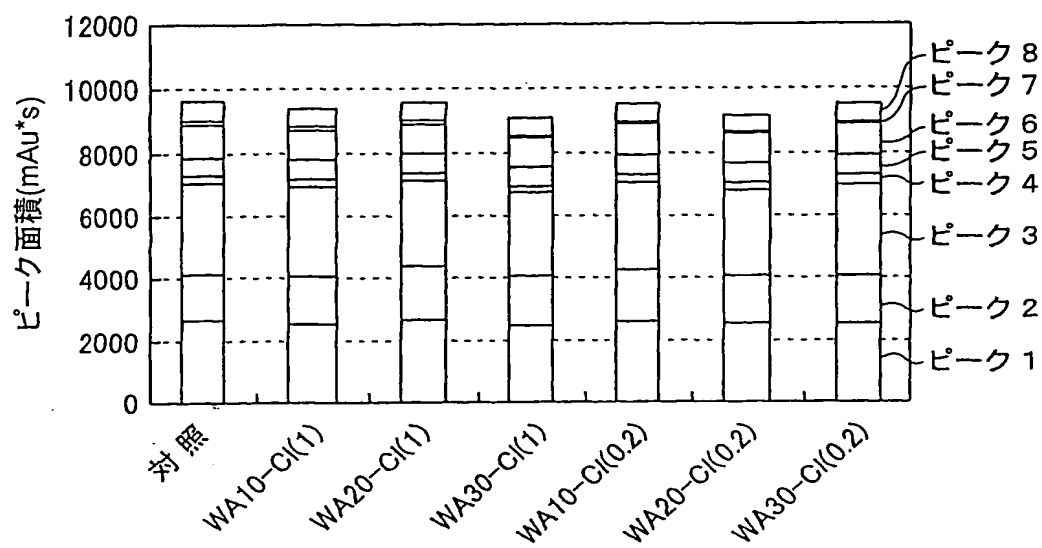


図11B

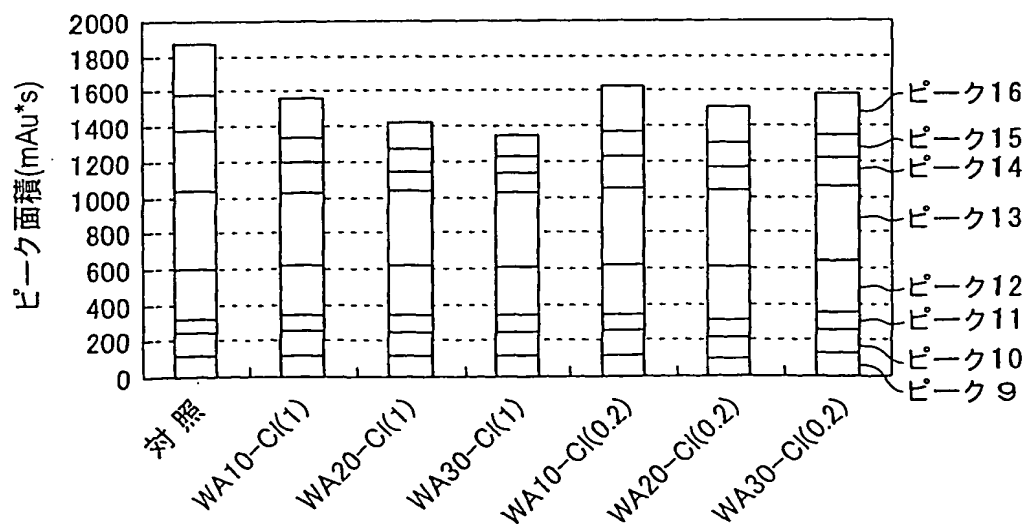


図12A

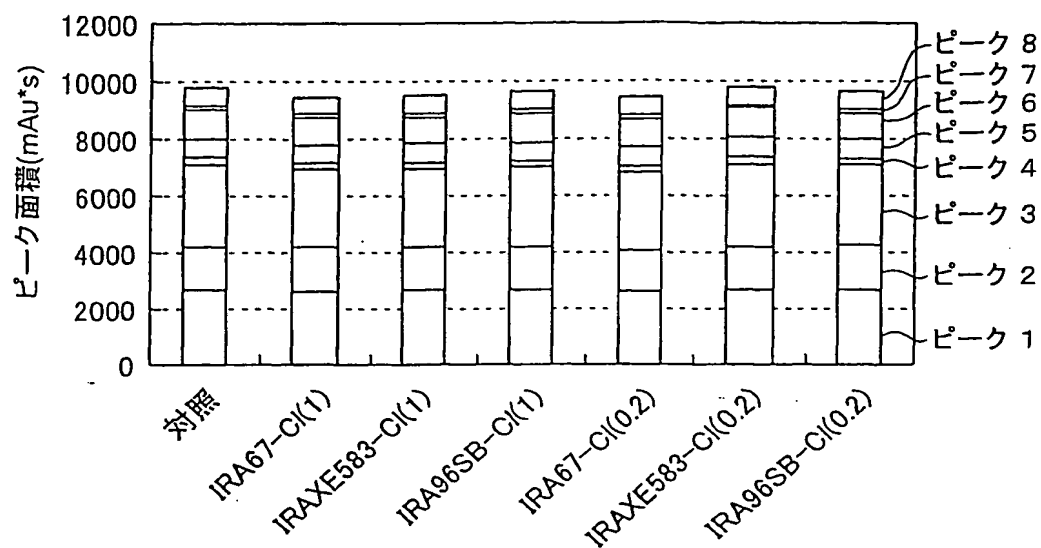


図12B

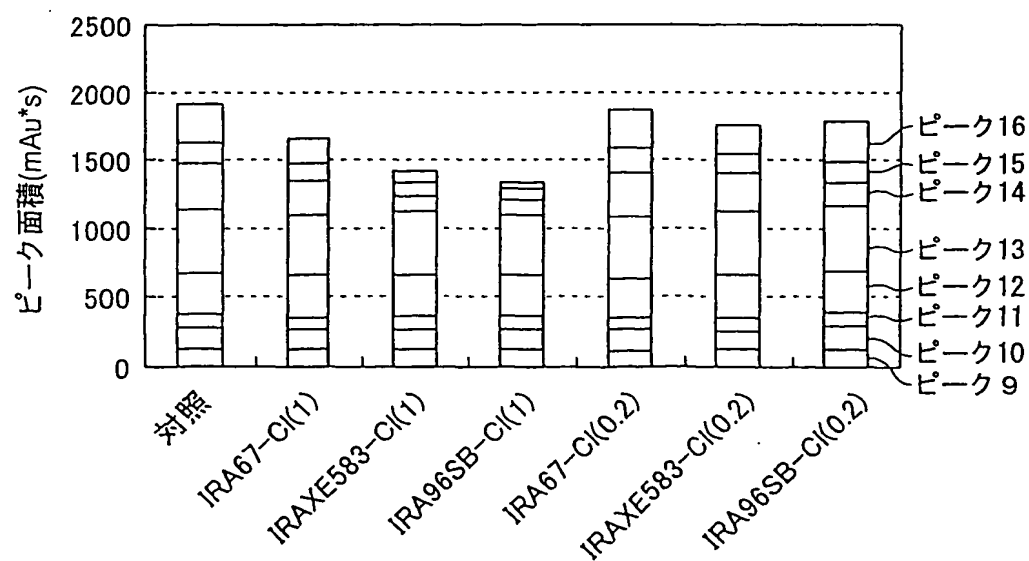


図13A

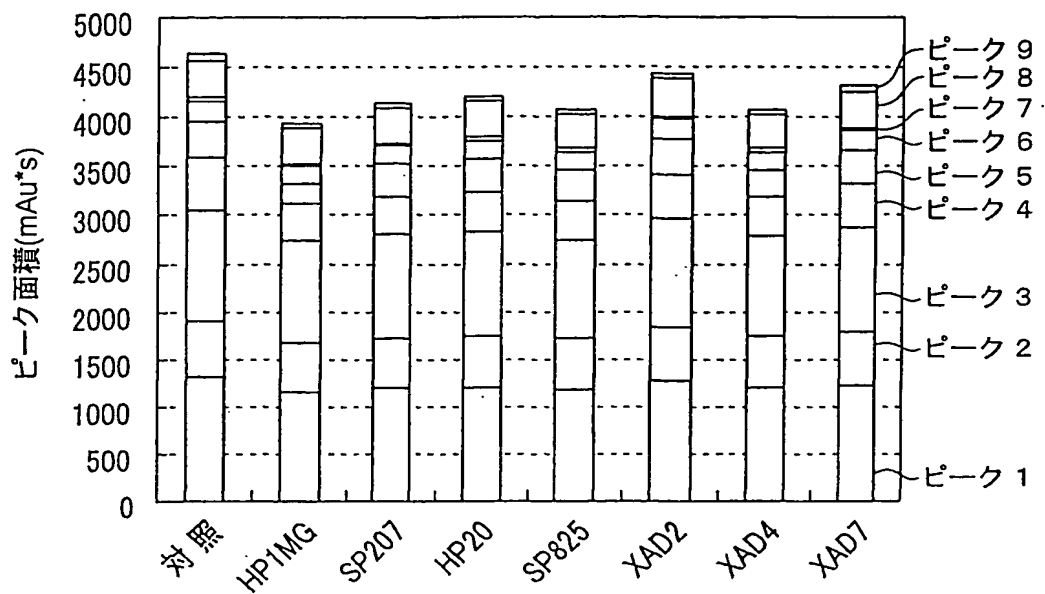


図13B

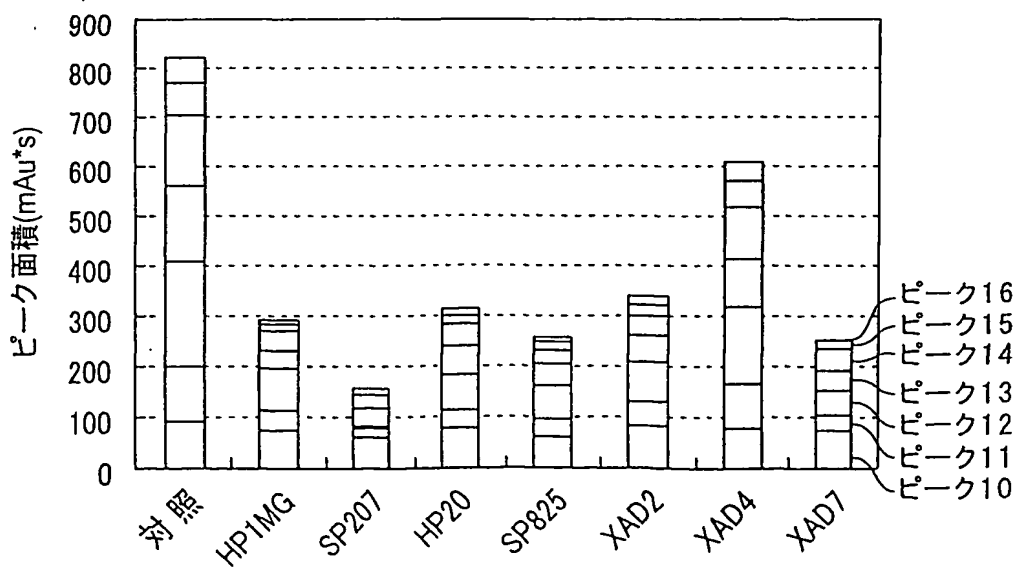


図14A

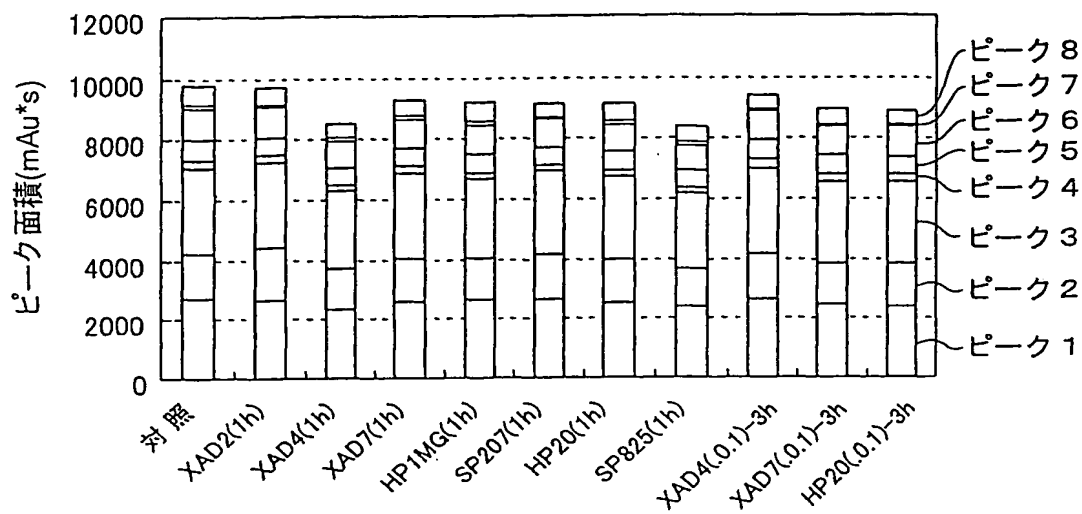


図14B

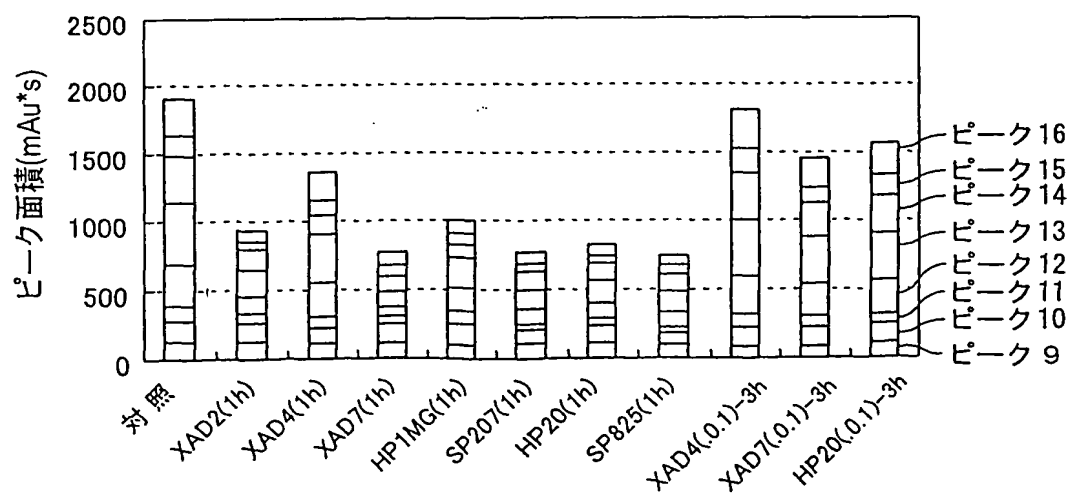


図15

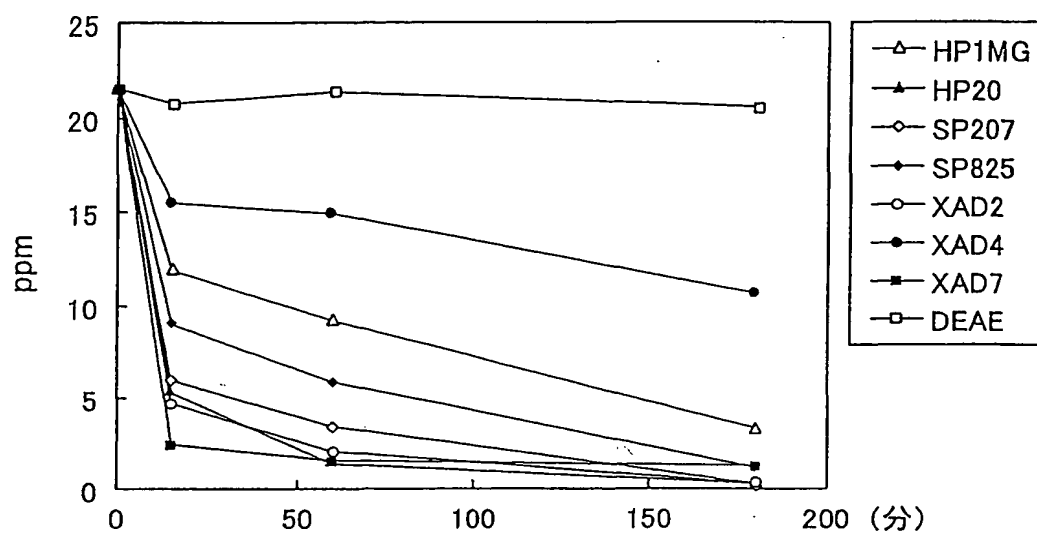


図16A

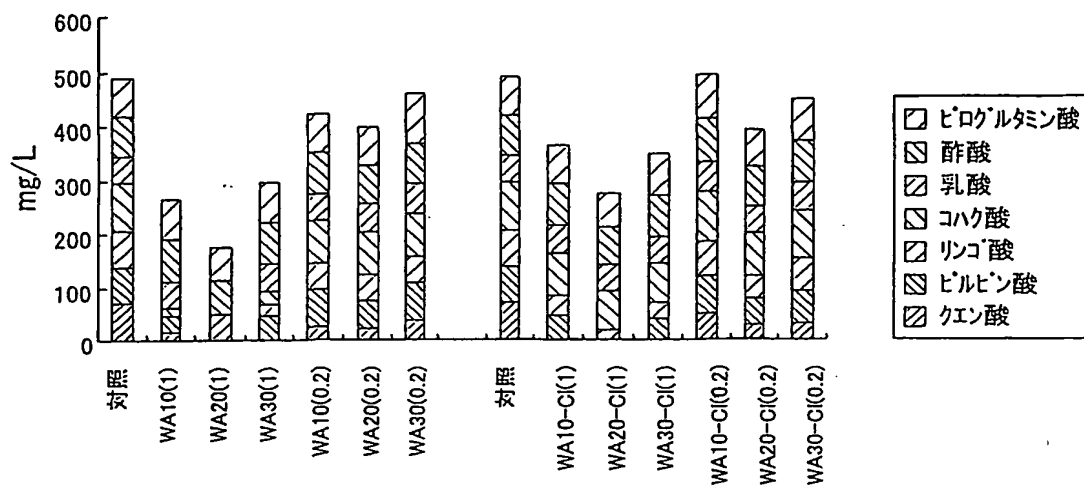


図16B

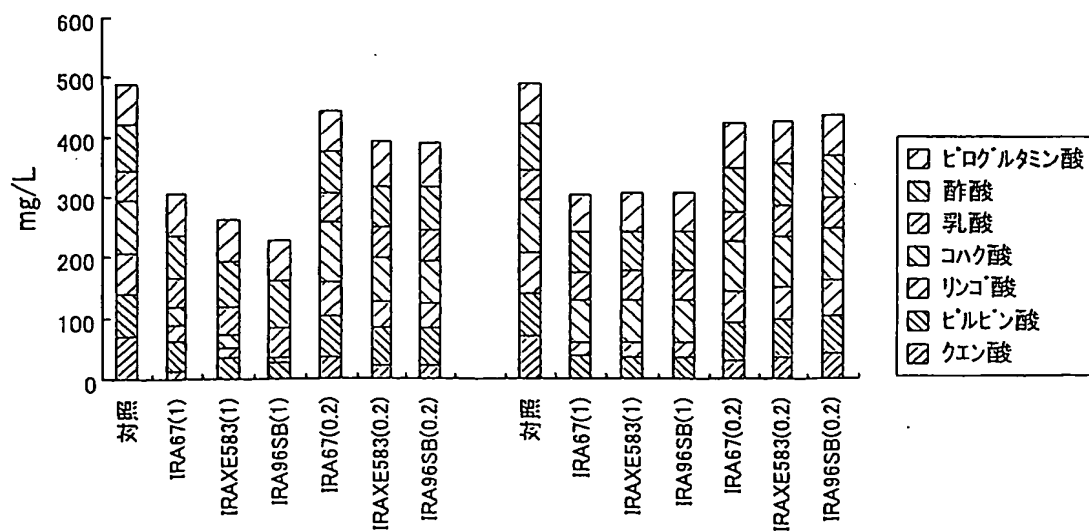




図17A

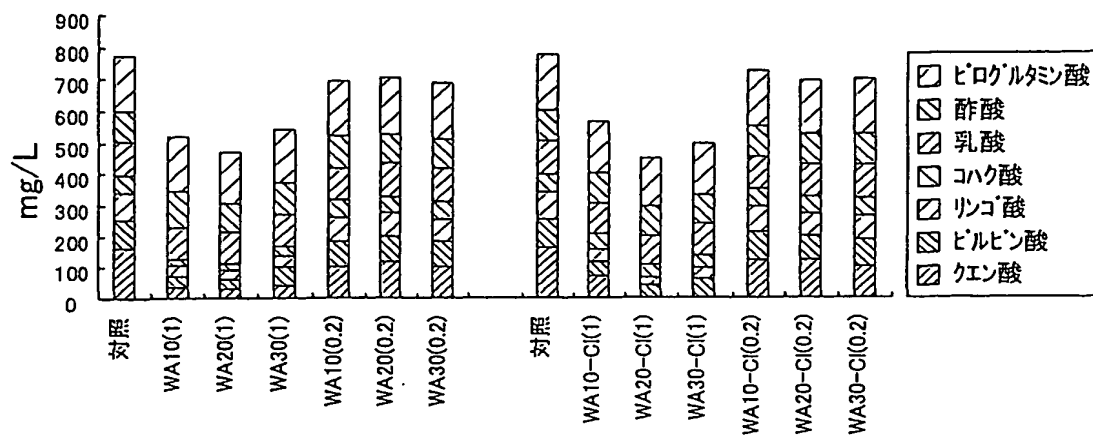


図17B

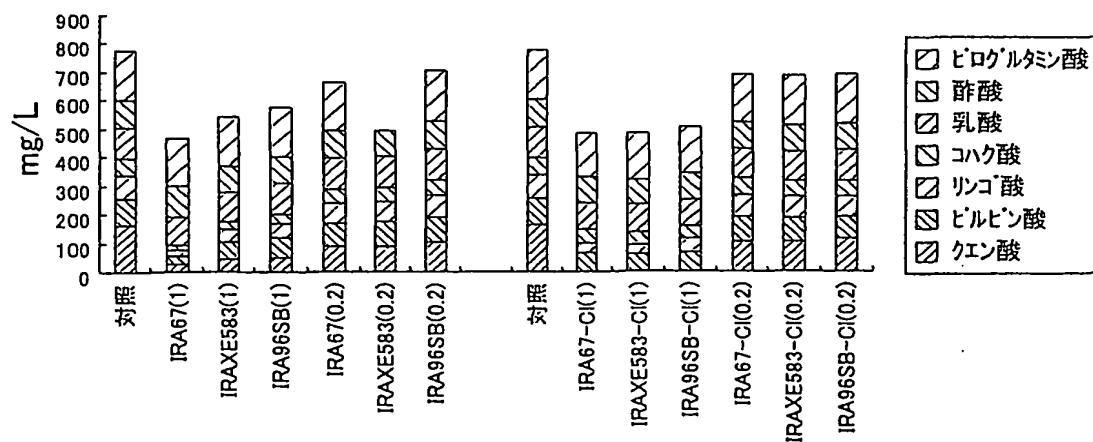


图 18A

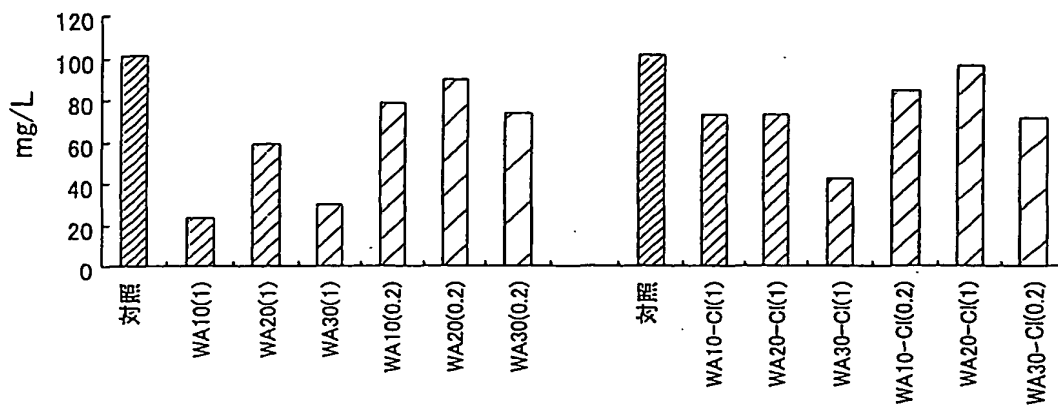


图 18B

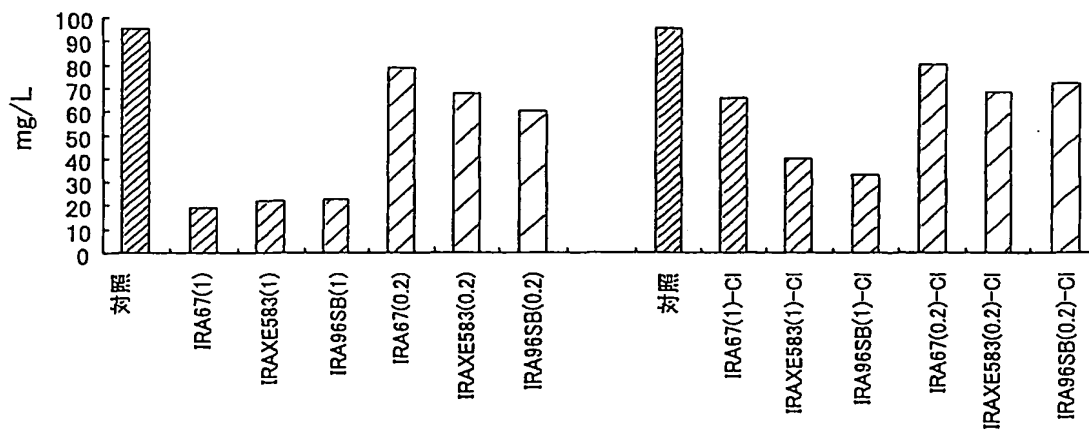


图 18C

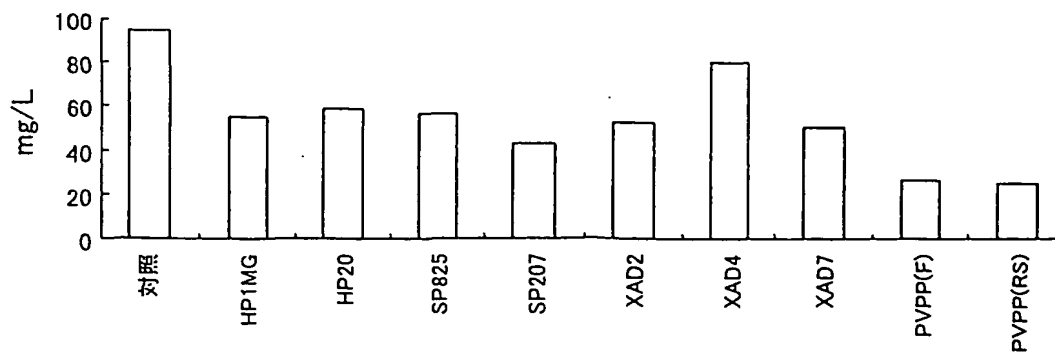


図19A

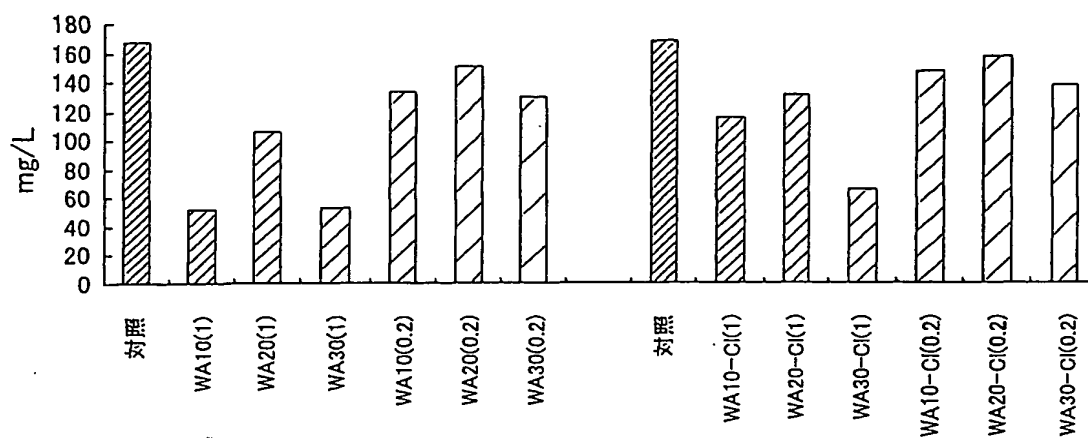


図19B

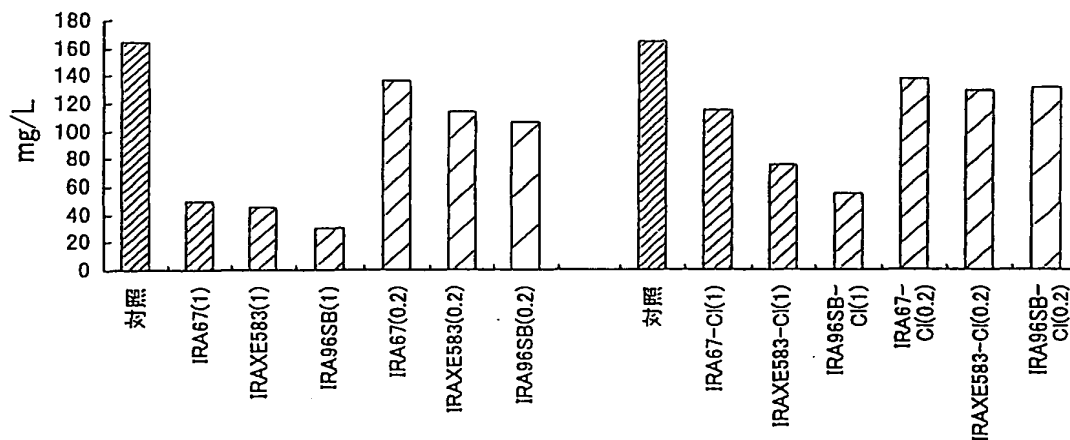


図19C

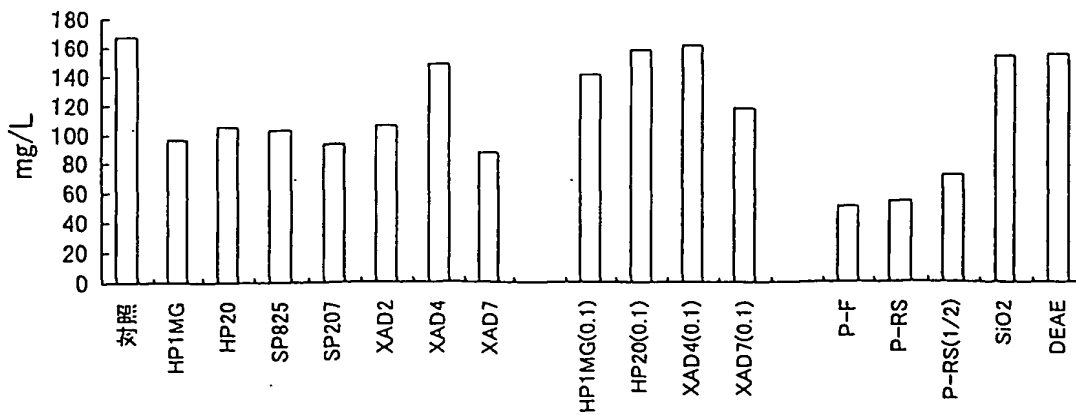


図20A

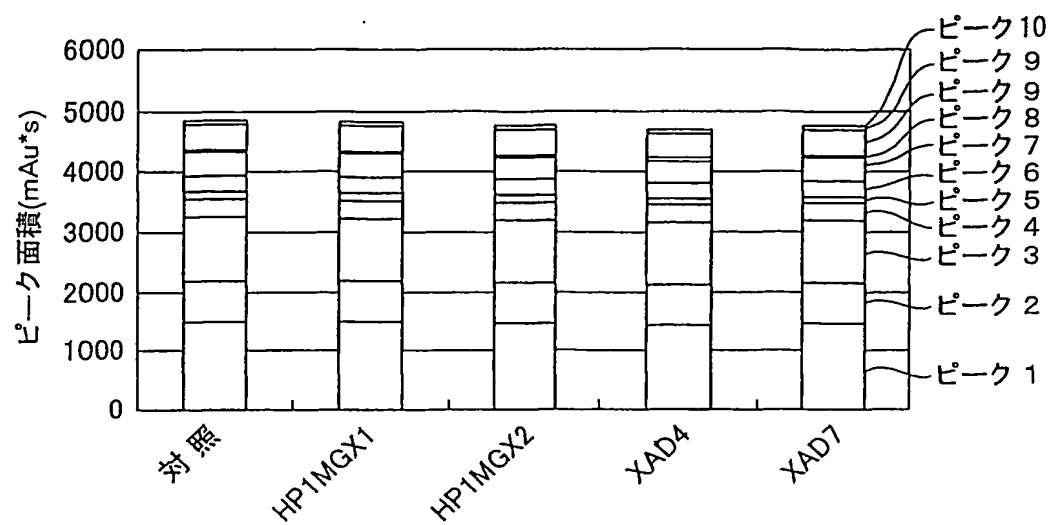


図20B

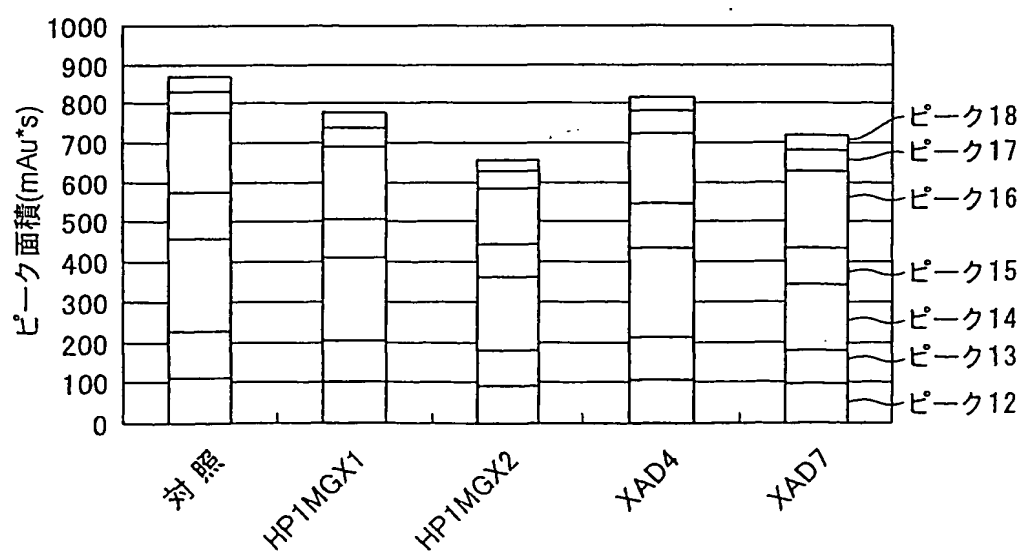


図21A

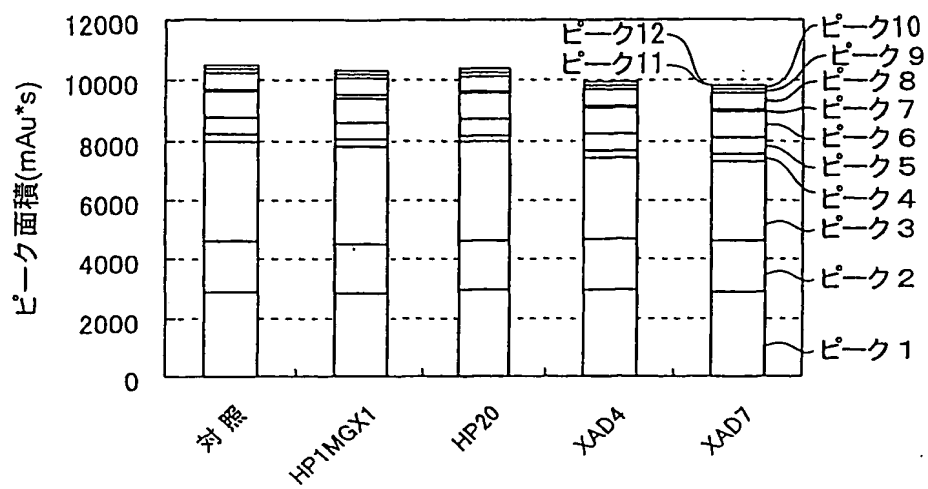
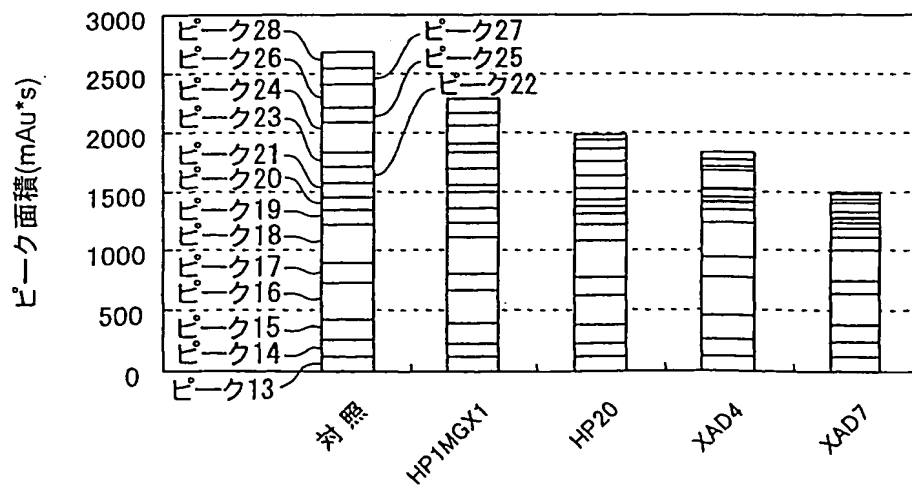


図21B



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C12C7/28, C12H1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C12C1/00-13/10, C12H1/00-1/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-317029 A (Kabushiki Kaisha Soken), 03 December, 1993 (03.12.93), (Family: none)	1-6
X	EP 806474 A1 (Pharmacia Biotech AB), 12 November, 1997 (12.11.97), & JP 10-42852 A & US 6001406 A	1-6
X	JP 52-5688 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 January, 1977 (17.01.77), (Family: none)	1-6
A	JP 8-198616 A (Shionogi & Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 October, 2001 (09.10.01)

Date of mailing of the international search report  
06 November, 2001 (06.11.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C12C7/28, C12H1/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C12C1/00-13/10, C12H1/00-1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-317029 A (株式会社創研) 3. 12月. 1993(03. 12. 93) ファミリーなし	1-6
X	EP 806474 A1 (PHARMACIA BIOTECH AB) 12. 11月. 1997(12. 11. 97) & JP 10-42852 A & US 6001406 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小暮 道明



4B

9838

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 52-5688 A (旭化成工業株式会社) 17. 1月. 1977(17. 01. 77) ファミリーなし	1-6
A	JP 8-198616 A (塩野義製薬株式会社) 6. 8月. 1996(06. 08. 96) ファミリーなし	1-6